

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Léonce DEIBNER

LICENCIÉ ÈS SCIENCES

INGÉNIEUR-CHIMISTE DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER
INGÉNIEUR DIPLOMÉ DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DU PÉTROLE
ET DES COMBUSTIBLES LIQUIDES DE STRASBOURG

1^{re} THÈSE

Microdosage iodométrique du Fer
et son application au dosage du Fer dans les vins et les jus de raisin,

2^e THÈSE

Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 11 Mai 1949 devant la commission d'examen :

MM. E. CARRIÈRE,	Professeur à la Faculté des Sciences,	} <i>Président.</i> <i>Assesseurs.</i>
M. MOUSSERON,	Professeur à la Faculté des Sciences	
P. JAULMES,	Professeur à la Faculté de Pharmacie	
P. VIÈLES,	Maître de Conférences à la Faculté des Sciences	

PARIS



92, RUE BONAPARTE (VI)

1949



THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Léonce DEIBNER

LICENCIÉ ÈS SCIENCES

INGÉNIEUR-CHIMISTE DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER
INGÉNIEUR DIPLOMÉ DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DU PÉTROLE
ET DES COMBUSTIBLES LIQUIDES DE STRASBOURG

1^{re} THÈSE

Microdosage iodométrique du Fer
et son application au dosage du Fer dans les vins et les jus de raisin,

2^e THÈSE

Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 11 Mai 1949 devant la commission d'examen :

MM. E. CARRIÈRE,	Professeur à la Faculté des Sciences,	<i>Président.</i>
M. MOUSSERON,	Professeur à la Faculté des Sciences	} <i>Assesseurs.</i>
P. JAULMES,	Professeur à la Faculté de Pharmacie	
P. VIÈLES,	Maitre de Conférences à la Faculté des Sciences	

PARIS



92, RUE BONAPARTE (VI)

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

Doyen :

M. P. MATHIAS, Professeur de Zoologie et Biologie générale.

Professeurs honoraires :

MM. E. BATAILLON, R. JACQUES, J. PAVILLARD, J. CABANNES, G. REBOUL,
L. GAY.

Maître de Conférences honoraire :

M. L. MAURY.

Professeurs :

MM. E. TURRIÈRE	Mécanique rationnelle.
P. HUMBERT	Mathématiques pures.
J. SOULA	Mathématiques pures.
J. EMBERGER	Botanique.
M. MOUSSERON	Chimie.
E. CARRIÈRE	Chimie.
Ch. BOUHET	Physique.
G. DENIZOT	Géologie.
P. CHATELAIN	Minéralogie.
O. TUZET (Mlle) ...	Zoologie.
J. GRANIER	Physique.
G. CAUQUIL (Mlle) .	Chimie.

Maîtres de Conférences :

MM. P. DIVE	Mathématiques.
J. TROCHAIN	Botanique coloniale.
J. MOTTE	Botanique.
P. VIÈLES	Chimie.
A. VERGNOUX (Mlle)	Physique.

A la mémoire de ma Sœur.

A mon Père, à ma Mère, à ma Tante, à mon Frère et à mon Neveu.

A ma Femme et à mon Fils.

A Madame H. DRAPER

en témoignage de mon infinie gratitude pour sa bonté.

A Monsieur H. BURRELL

hommage de profonde reconnaissance.

A Monsieur E. BÉLOFF

en témoignage de très ancienne et sincère amitié.

MEIS et AMICIS.

AVANT-PROPOS

Avant d'exposer mon travail, il m'est particulièrement agréable d'adresser à M. le Professeur E. Carrière mes plus vifs remerciements pour la façon si bienveillante avec laquelle il a accepté la présidence de mon jury. Les conseils très judicieux et très éclairés qu'il m'a prodigués pendant la mise au point définitive de ce travail m'ont apporté une aide précieuse.

M. le Professeur M. Mousseron, directeur de l'Institut de Chimie, a bien voulu prendre place dans ce jury. Je suis heureux de l'en remercier ici respectueusement de l'honneur qu'il m'a fait.

Qu'il me soit permis d'exprimer à M. P. Jaulmès, professeur à la Faculté de Pharmacie, ma reconnaissance pour l'honneur et la sympathie qu'il m'a témoignés en voulant bien faire partie de mon jury.

Je remercie également M. P. Vièles, maître de Conférences, qui a bien voulu faire partie du jury.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INTRODUCTION

Ces recherches ont été entièrement exécutées à la Station Régionale de Recherches Viticoles et Œnologiques de Narbonne dépendant de l'Institut National de la Recherche Agronomique, à partir d'avril 1946.

Le présent travail est divisé en deux parties. Dans la première se trouve exposée la mise au point d'une technique du microdosage iodométrique du Fer; la seconde partie réunit les observations sur l'application de cette technique aux vins et aux jus de raisin. En raison de la complexité du milieu que présentent ces produits, la séparation préalable du Fer, nécessaire pour son dosage iodométrique, a provoqué les recherches spéciales.

Mon programme initial d'études comprenait également les essais avec les indicateurs autres que l'empois d'amidon, avec les anti-oxygènes et les réactifs précipitants du Fer plus sensibles.

Des circonstances d'ordre matériel n'ont pas permis d'atteindre tous les buts assignés.

Tout en regrettant de ne présenter, à mon avis, qu'un travail incomplet, j'espère que l'intérêt des résultats déjà acquis justifie leur publication et que, dans un proche avenir, il me sera permis de les compléter utilement.

L'importance du microdosage du Fer dans les produits de nature diverse et, en particulier, d'origine biologique, à cause de son rôle considérable dans les processus physico-chimiques, est démontrée par la multitude des recherches et des méthodes proposées.

Dans la majorité des cas, le fait essentiel réside dans la grande difficulté de séparer cet élément en présence des ions étrangers. Cette circonstance nuit très souvent à l'application des procédés de dosage.

Le chapitre d'œnologie analytique concernant la détermination quantitative du Fer, a habituellement recours aux procédés colorimétriques au thiocyanate appliqués soit directement aux vins, ce qui est mauvais, soit à leurs cendres ce qui représente une amélioration insuffisante.

En effet, l'influence de différents ions perturbateurs et particulièrement de l'anion d'acide phosphorique reste entière. Certes, il existe actuellement d'excellentes méthodes photolorimétriques comprenant l'emploi de spectrophotomètres modernes et de réactifs organiques spéciaux. Ces derniers donnent lieu à la formation des complexes colorés du Fer solubles dans l'eau ou dans les solvants organiques, moins sensibles aux variations du pH et à la composition minérale du milieu.

Malheureusement ces réactifs et surtout le matériel optique nécessaire pour l'exécution de ces dosages sont très coûteux et souvent peu accessibles.

Les procédés analytiques chimiques basés en général sur la volumétrie ne donnent pas toujours satisfaction au point de vue de l'élimination des ions perturbateurs.

D'autre part, si l'on consulte la vaste bibliographie concernant les méthodes du microdosage du Fer, on reste étonné par le fait que les procédés iodométriques sont peu nombreux.

Ce travail représente une tentative de revalorisation du microdosage du Fer par la méthode iodométrique en satisfaisant aux exigences du bon isolement de cet élément par emploi des procédés de chimie analytique classique.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
Avant-propos	7
Introduction.....	9

PREMIÈRE PARTIE

UNE NOUVELLE TECHNIQUE DU MICRODOSAGE IODOMÉTRIQUE DU FER

I. — Généralités	13
II. — Aperçu bibliographique des macro et microméthodes de dosage iodométrique du Fer.	
Macrométhodes.....	16
Microméthodes.....	18
III. — Description de la technique employée.	
A. — Introduction	20
B. — Réactifs et leur étalonnage	21
C. — Mode opératoire	25
a) <i>Précipitation et filtration de l'hydroxyde de Fer</i>	25
b) <i>Dissolution de l'hydroxyde ferrique</i>	27
c) <i>Titrage iodométrique et calcul du dosage</i>	28
IV. — Étude quantitative de la microméthode.	
Solutions étalons employées	30
Résultats obtenus	31
V. — Discussion de la technique.	
Avantages de la technique proposée	32
Précipitation de l'hydroxyde ferrique.....	33
Choix d'un filtre plongeur.....	33
Lavage du précipité	35
Choix de la concentration d'acide	35
Influence du volume d'acide	38
Effet de la présence du gaz carbonique	38
Influence de la quantité d'iodure et de la durée de réaction ...	40
Étude du virage d'empois d'amidon	41
Emploi des indicateurs autres que l'empois d'amidon	43
L'exactitude de la technique.....	44
VI. — Conclusions.....	45

DEUXIÈME PARTIE

MICRODOSAGE IODOMÉTRIQUE DU FER DANS LES VINS ET LES JUS DE RAISIN

I. — Introduction	47
II. — Différentes méthodes de séparation du Fer dans les substances biologiques	48

III. — Etude de la séparation du Fer en présence de Cuivre et de Cobalt au moyen de l'ammoniaque et des sels d'Ammonium.

A. — Bibliographie des travaux antérieurs	50
B. — Recherches personnelles :	
a) <i>Technique utilisée</i>	54
b) <i>Résultats obtenus</i>	54
C. — Conclusion	55

IV. — Étude de la séparation du Fer au moyen de nitrosobétanaphтол dans les milieux artificiels contenant l'acide phosphorique seul ou accompagné d'autres constituants minéraux.

A. — Généralités	56
B. — Facteurs intervenant dans la réaction de séparation	58
C. — Etude expérimentale	59
a) <i>Description du mode opératoire utilisé</i>	59
b) <i>Influence des erreurs dues à l'apport ou à la perte du Fer pendant les manipulations</i>	63
c) <i>Influence d'acide phosphorique</i>	65
d) <i>Facteurs faisant varier les résultats de la séparation</i> .	
1. Quantité du réactif	67
2. Durée de précipitation	68
3. Acidité du milieu	70
e) <i>Résultats quantitatifs obtenus</i>	75
D. — Comparaison de la technique de séparation expérimentée avec celle de Fontès et de Thivolle à l'hydrosulfite	76
E. — Conclusion	77

V. — Exposé d'une technique du microdosage du Fer dans les vins et les jus de raisin.

A. — Principe	78
B. — Mode opératoire	
a) <i>Obtention des cendres, leur solubilisation</i>	78
b) <i>Séparation du Fer et éventuellement du Cuivre et du Cobalt au moyen de nitrosobétanaphтол</i>	80
Solutions utilisées	89
Précipitation, filtration, lavage du précipité	80
Calcination et dissolution des oxydes formés	81
c) <i>Séparation du Fer par l'hydroxyde d'Ammonium en présence éventuelle de Cuivre et de Cobalt</i> .	
Solutions utilisées	81
Précipitation, filtration, lavage du précipité, sa solubilisation	82
d) <i>Dosage iodométrique</i> .	
Réactifs utilisés	82
Mode opératoire	82
Calculs	83
C. — Résultats quantitatifs obtenus	84
D. — Vérification de la technique	84
E. — Appréciation de la valeur de la technique par comparaison a des procédés antérieurs	85
F. — Critique de la technique. — Ses avantages. — Domaine de ses applications	86

Conclusion	87
------------------	----

Bibliographie	90
---------------------	----

Deuxième thèse	93
----------------------	----

PREMIÈRE PARTIE

UNE NOUVELLE TECHNIQUE DU MICRODOSAGE IODOMÉTRIQUE DU FER

I. — GÉNÉRALITÉS.

Le microdosage du Fer a fait l'objet de nombreux travaux : les méthodes qui en dérivent peuvent être classées en trois groupes :

- Méthodes pondérales,
- Méthodes colorimétriques,
- Méthodes volumétriques.

La bibliographie générale les concernant peut être consultée dans les publications de F. Emich (1), de A. Benedetti-Pichler (2), de K. Heller (3) et Z. Stary (4).

Si les méthodes pondérales peu répandues s'adressent seulement aux cas particuliers, par contre, les méthodes colorimétriques sont plus nombreuses.

Malgré leur mise au point soignée, elles ne fournissent pas les résultats escomptés. En effet, la formation du complexe coloré est influencé par la composition et le pH du milieu. Au surplus, les déterminations directes faites dans les liquides colorés ne sont pas possibles. On obvie à ces difficultés en employant les solutions obtenues à partir des cendres et débarrassées des éléments gênants. Or, cette circonstance amoindrit leur avantage de rapidité par rapport aux autres méthodes.

Toutefois, d'après Kugelmass (5), qui a étudié la valeur de colorimétrie dans les dosages du Fer, les titrages volumétriques ne donnent plus des résultats très exacts lorsqu'on doit opérer avec des solutions renfermant très peu de Fer. Dans ce cas l'emploi des méthodes colorimétriques permet d'obtenir rapidement un résultat précis.

Ce cas particulier mis à part, on peut affirmer que les méthodes volumétriques très étudiées permettent de doser facilement et exactement le Fer ; elles se rattachent à la manganométrie, à la titanométrie et à l'iodométrie.

La méthode de Marguerite (6) dans laquelle on opère l'oxydation du Fer, préalablement réduit par le permanganate, a de nombreuses variantes. L'emploi de Zinc comme réducteur habituel ne se prête pas à la technique du microdosage par suite de la présence de traces de Fer qu'il contient en quantité appréciable ; d'autre part, les réducteurs comme l'Argent, par exemple, sont d'un prix élevé.

En outre, la réduction exige beaucoup de temps et on ne possède aucun signe permettant d'en connaître la fin avec une certitude complète. La sensibilité du virage de permanganate se trouve réduite en solution diluée (N/20-N/50) d'où la nécessité d'un indicateur d'oxydoréduction approprié.

Des améliorations intéressantes ont été, néanmoins, apportées à cette méthode. M. Murray (7) emploie, comme réducteur, le Zinc activé par le Cadmium. La réduction et le titrage par la solution N/80 de permanganate de Potassium se fait en absence d'air, dans l'atmosphère d'Hydrogène ce qui rend le virage final beaucoup plus net.

Mme M. Mousseron (8) utilise pour la réduction du Fer III en Fer II l'oxyde cuivreux.

« Cet oxyde cuivreux est préparé extemporainement par l'action d'une solution de glucose sur la liqueur cupropotassique à l'ébullition ; le précipité est ensuite lavé rapidement à l'eau par simple décantation.

» Dans un petit Erlenmeyer on introduit la solution ferrique à doser, puis une émulsion très diluée de l'oxyde cuivreux et une petite quantité d'acide sulfurique ; après une ou deux minutes, on effectue le dosage manganimétrique avec le permanganate de Potassium N/200. »

H. Astruc et A. Castel (9) ont appliqué cette méthode aux moûts de raisin et aux vins en employant la solution N/100 de permanganate pour augmenter quelque peu la netteté des virages.

La molybdomanganimétrie, proposée et mise au point par Fontès et Thivolle (10), est une technique très sensible, mais d'emploi un peu délicat. En outre, elle exige un appareillage spécial, des précautions nombreuses et enfin une quantité de divers réactifs exempts de Fer.

Fontès et Thivolle désignent par le terme de molybdomanganimétrie la manganimétrie s'effectuant par l'intermédiaire du bleu de molybdène qui serait un molybdate de bioxyde de Molybdène :



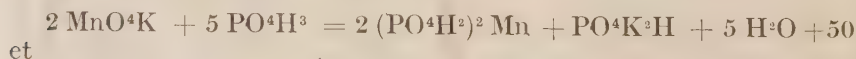
Le réactif essentiel du dosage est le réactif molybdique phosphorique ; agissant sur un corps réducteur il l'oxyde ; l'anhydride molybdique se transforme en un mélange de sous-oxydes de Molybdène possédant une belle couleur bleue. On fait disparaître le bleu de Molybdène par le permanganate 0,08 p. mille en milieu phosphorique. Le réactif molybdique phosphorique réagit sur tous les sels au minimum d'oxydation. Certains métaux, Cuivre, Fer, Zinc, par exemple, donnent aussi le bleu de Molybdène.

Pour doser le Fer et le Cuivre, on s'adresse à leurs oxydes obtenus à l'aide de nitrosobétanaphthol et on les réduit à l'état métallique par l'Hydrogène.

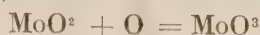
Si l'on ne considère schématiquement, en envisageant seulement le déplacement d'Oxygène, qu'un seul sous-oxyde de Molybdène : MoO_2 , cette première phase, obtention de la couleur bleue, pourra s'écrire dans le cas du dosage du Fer :



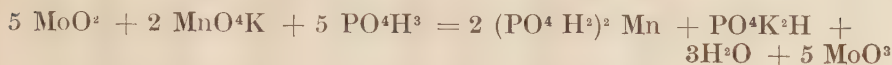
Dans la deuxième phase, dosage proprement dit, on peut considérer les deux réactions suivantes :



et



qui, totalisées, s'écrivent :



La titanométrie, mise au point par Knecht et Hibbert (11), a été également utilisée pour le dosage du Fer. Le principe de la méthode repose sur la réduction quantitative des sels ferriques en sels ferreux par le chlorure de Titane selon l'équation suivante :



Comme indicateur, on emploie le sulfocyanure de Potassium. Il ressort des travaux de Henriques et de Mme Roche (12) que les résultats, fournis par ce procédé, sont satisfaisants. Malgré sa précision qui n'est pas inférieure à celle d'autres méthodes, son emploi s'avère assez délicat en raison de l'instabilité des solutions de Titane.

Le principe de la méthode iodométrique de Mohr-Braun (18 et 19) repose sur la transformation du Fer trivalent en Fer bivalent au moyen de l'iodure de Potassium d'après la formule :



L'Iode ainsi libéré est ensuite titré par la solution de thiosulfate de Sodium en présence d'empois d'amidon.

La détermination iodométrique du Fer est habituellement considérée comme peu satisfaisante étant donné la réversibilité de la réaction.

D'après Kolthoff et Furman (13), l'équilibre de la réaction :



est déterminé par le rapport suivant :

$$\frac{(\text{Fe}^{++}) (\text{I}_2)^{1/2}}{(\text{Fe}^{+++}) (\text{I}^-)} = 21,1$$

Pour obtenir les résultats quantitatifs, il est nécessaire que l'ion ferrique soit sous la forme d'un sel d'un acide minéral fort, d'acide chlorhydrique en particulier, que l'acidité du milieu soit égale à $\text{pH} = 1$ et qu'enfin l'iodure de Potassium soit en excès. En outre, la réduction doit se faire à l'abri de l'air enfin d'éviter l'oxydation de l'iodure de Potassium.

Il est à remarquer que la réaction est sensible à la lumière qui s'oppose partiellement à l'oxydation de l'ion I^- , le maximum d'action ayant lieu pour la longueur d'onde 5800 Å.

Malgré ces circonstances la méthode iodométrique de Mohr-Braun a l'avantage :

1° d'abréger les opérations car la réaction de réduction sert en même temps au dosage (en général les composés ferriques sont plus répandus que ceux contenant le Fer bivalent).

2° d'exiger un nombre restreint de manipulations et de réactifs.

II. — APERÇU BIBLIOGRAPHIQUE DES MACRO ET MICROMÉTHODES DE DOSAGE IODOMÉTRIQUE DU FER.

Macrométhodes.

Il est extrêmement utile, avant de passer en revue les microméthodes iodométriques actuellement employées, de signaler les travaux principaux se rapportant aux macrométhodes qui ont été étudiées minutieusement par plusieurs auteurs. En effet, les microméthodes existantes ont utilisé largement les indications fournies par les macrodéterminations iodométriques du Fer.

Duflos (en 1840) et Streng (14) ont été les premiers à appliquer la réaction de réduction du Fer par l'iodure comme macrométhode au dosage du Fer ; néanmoins, c'est Ch. Mohr (15) qui a étudié, dans un travail spécial, les circonstances de cette réaction.

Quelques années plus tard, F. Mohr (16) a décrit une méthode de dosage dans laquelle l'iodure jouait le simple rôle d'indicateur. Presque en même temps Braun (17) a publié son travail.

En 1863, F. Mohr (18) et ensuite Braun (19) ont publié la méthode avec toutes les particularités (réaction à chaud, emploi de bicarbonate de Sodium pour chasser l'air, étalonnage de solutions de thiosulfate par une solution ferrique titrée, etc...)

En 1894, Seubert et Rohrer (20) ont longuement étudié cette réaction d'équilibre.

Voici reproduit ci-dessous un tableau dressé par ces auteurs.

Les solutions décimales de sulfate ferrique et de l'iodure de Potassium ont été mises au contact ; l'Iode libéré a été dosé par la solution équivalente de thiosulfate de Sodium. La marche de la réaction a été exprimée en fonction de la quantité d'Iode libérée en p. cent par rapport à sa quantité théorique. Les quantités de KI ont été variables, c'est-à-dire $\text{Fe}^2 (\text{SO}_4)^3 + 2n \text{ KI}$.

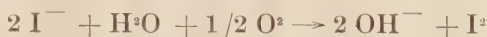
<i>n</i>	1	2	3	6	10	20
Repos 15 min	11,4	26,3	40,6	73,5	91,6	96,0
— 30 min	14,0	35,8	47,8	78,5	94,3	97,4
— 1 h	19,0	42,7	56,0	84,0	95,7	97,6
— 10 h	32,6	56,0	75,7	93,2	96,5	97,6
— 48 h	39,4	67,7	82,6	93,4	96,6	97,6

Les résultats semblables ont été obtenus pour le chlorure ferrique avec une seule différence que la quantité d'Iode libérée a été légèrement supérieure.

Postérieurement, plusieurs chercheurs (21) ont étudié cette réaction, en s'efforçant de réduire sa durée à froid par l'emploi de quantités accrues d'iodure de Potassium, de dissolvant d'Iode libéré et par l'élimination nuisible d'excès d'acide et de l'air. Ces deux derniers facteurs déterminent la libération de l'Iode s'ajoutant à celle provoquée par la réaction principale.

Ce phénomène s'explique par une légère hydrolyse que subissent les iodures en solution dans l'eau et par l'action de l'Oxygène.

En effet, on a observé (22) que les solutions d'iodure prennent lentement une réaction alcaline au contact de l'air et se teintent par suite de la libération de l'Iode suivant l'équation



Il est démontré que la présence d'Oxygène ou d'un peroxyde est indispensable à l'oxydation de l'ion I^- .

La réaction est accélérée par la lumière; d'autre part, la présence d'acide facilite la décomposition. Cet effet serait accentué par la réversibilité de réaction entre les ions ferriques et ferreux présents.

Le rôle des acides halogénés ne réside pas en action directe sur les iodures. En effet, les acides chlorhydrique et bromhydrique ne déplacent pas l'acide iodhydrique; le phénomène serait d'ailleurs endothermique à la température ordinaire. (op. cit) (22).

L'acide sulfurique dilué (1 : 10) ne réagit pas avec les iodures à froid tandis que l'acide concentré les décompose à température ordinaire; cette réaction est accompagnée de la réduction de l'acide par l'acide iodhydrique formé suivant les processus connus en fonction des quantités des réactifs.

A tous les procédés en usage se rattachaient les causes d'erreurs non systématisées et incomplètement expliquées, exerçant une influence très considérable sur les résultats des analyses.

Depuis la mise au point définitive du dosage en question par Kolthoff et son étude systématique par Swift, la connaissance de la réaction étudiée est grandement approfondie.

En 1921, Kolthoff (23) a démontré que les résultats exacts peuvent être obtenus par addition de 5g d'iodure de Potassium à 10 cc de chlorure ferrique, contenant 2,5 millimolécules de Fer (0,14 g) et présentant une solution décimale d'acide chlorhydrique; on titre l'Iode libéré après 5 minutes de repos.

L'emploi d'acide plus concentré retarde la réaction et favorise l'oxydation par l'air.

Une étude très importante de divers facteurs de la réaction a été entreprise par Swift (24). Cet auteur a remarqué à juste titre que plusieurs chercheurs n'ont jamais fourni dans les modes opératoires proposés des précisions sur les limites du taux d'acidité compatible avec la libération d'Iode proportionnellement à la teneur du Fer. En effet, les travaux publiés laissent souvent l'impression de suivre tout simplement les prescriptions sommaires des premiers investigateurs. C'est ainsi que les traités classiques de Chimie Analytique tels que Fresenius (25) et de Treadwell (26) se bornent à indiquer que la quantité d'acide doit être la plus petite possible. Swift a confirmé les expériences et les conclusions de Kolthoff. Les essais effectués en milieu chlorhydrique en présence de l'air ou de gaz carbonique sur les prises d'essai de 0,14 g de Fer contenus dans un volume initial de 30 cc., porté à 100 cc avant le titrage, avec l'emploi de 3 g de l'iodure de Potassium et avec la durée de réaction égale à 5 minutes, ont démontré l'influence du taux d'acidité sur les résultats du dosage. Les solutions presque neutralisées accusent de faibles résultats à cause de l'hydrolyse de chlorure ferrique. La présence d'air détermine « l'erreur de l'Oxygène » qui augmente en fonction de la quantité d'acide à partir

de 0,2 N (0,060 N après dilution) et devient sensible à partir d'une concentration 0,8 N, soit 0,24 N après dilution. Par contre, en présence du gaz carbonique, les résultats en fonction d'acidité passent par un maximum optimum pour une concentration de 0,4 N, soit 0,12 N après la dilution, et diminuent pour les concentrations plus élevées. Cette diminution est en concordance avec la baisse du potentiel de ferri-ferro-électrode en fonction de l'augmentation d'acidité (27). Ce fait s'expliquerait par la formation d'un complexe d'acide chlorhydrique et de chlorure ferrique. En présence de l'air, l'erreur, due à l'Oxygène, atténue cette diminution. Le dosage exécuté dans les conditions bien déterminées est exact à 0,2 p. cent près.

Quant à l'emploi de l'acide sulfurique, il est gêné par le fait que cet acide joue un rôle retardateur ; en effet la réaction pour être quantitative exige beaucoup plus d'acide et d'iodure de Potassium pour fournir des résultats semblables par rapport à l'acide chlorhydrique.

Hahn et Clos (28) ont également constaté qu'une forte addition d'acide chlorhydrique accélère la réaction principale en augmentant en même temps l'erreur due à l'Oxygène. Ces auteurs ont proposé une technique spéciale basée sur l'emploi d'acide acétique et d'iodure cuivreux comme catalyseur.

De bons résultats ont été obtenus avec les solutions concentrées de Fer et faiblement acidulées sans dépasser la concentration décimale en acide acétique.

En outre, dans les conditions de l'expérience, l'emploi de gaz carbonique n'est pas nécessaire.

Les travaux de Filossofov et de Melnik (29) ont confirmé à leur tour les conclusions de Kolthoff en constatant la meilleure concordance entre les résultats du titrage et ceux du dosage du Fer par voie gravimétrique pour les concentrations d'acide chlorhydrique ne dépassant pas la décimale. Les résultats optima sont obtenus avec l'emploi de 2 g d'iodure de Potassium pour chaque 0,1 g de Fer.

Enfin, le mode opératoire décrit brièvement dans l'ouvrage de Charlot et Mile Bézier (30) préconise l'emploi de 1,5 g d'iodure de Potassium pour 0,14 g de Fer contenu dans 10 cc. L'acidité du milieu doit être supérieure à 0,1 N en acide chlorhydrique. Le titrage est effectué après l'attente de 5 minutes.

Ce bref aperçu bibliographique permet de se rendre compte que le macrodosage iodométrique du Fer peut être considéré comme une méthode analytique étudiée et mise au point avec beaucoup de détails.

Or, ce n'est pas le cas pour les microméthodes d'ailleurs très rares et insuffisamment développées.

Microméthodes.

En 1902 Neumann (31) mit au point une semi-microméthode d'une exactitude suffisante ou tout au moins fournissant des résultats reproductibles pour doser le Fer dans des substances biologiques. Son principe est le suivant : la solution de cendres est traitée par une solu-

tion de phosphate de Zinc et d'Ammonium. Le Fer quantitativement séparé est dissous dans l'acide chlorhydrique dilué et mis ensuite en présence de l'iodure de Potassium; on porte la température du liquide à 50-60°, l'Iode libérée est titrée par la solution de thiosulfate de Sodium N/250 en présence d'amidon soluble. Le titrage est considéré comme terminé au moment de la coloration bleue d'amidon vire au rouge violet. La prise d'essai doit contenir au minimum 2-3 mg de Fer. En même temps, le titre du thiosulfate est établi dans les mêmes conditions par rapport à une prise d'essai, contenant 2 mg de Fer, d'une solution acide de chlorure ferrique.

D'après l'auteur, la présence d'acide phosphorique en petite quantité n'influe pas sur les résultats de dosage obtenus dans les conditions du mode opératoire indiqué; d'autre part, il ne précise pas la concentration d'acide en indiquant simplement qu'elle doit être faible.

Pour le dosage de très petites quantités de Fer pour lesquelles la méthode s'avère inopérante, puisque la proportionnalité entre la quantité d'Iode libéré et la teneur en Fer n'est pas respectée, l'auteur préconise l'addition à la prise d'essai d'une quantité de Fer excédant 2 mg. Après le titrage, on obtient la teneur cherchée en soustrayant du résultat la quantité de Fer introduite. Or, comme a remarqué Lintzel (32), les erreurs commises dans le titrage principal et de référence se cumulent d'une façon sensible sur la teneur du Fer, d'ailleurs très petite, à déterminer par différence.

Ce défaut du procédé de Neumann, dû à l'interférence des phosphates, n'a pas favorisé son application. D'autre part, en raison du manque d'une technique appropriée, le microdosage iodométrique n'a pas pu prendre l'essor; les méthodes colorimétriques mieux étudiées semblaient donc relativement plus exactes.

Entre temps W. F. Donath (33) a essayé de modifier la méthode de Neumann pour la détermination de très petites quantités de Fer, mais il est vrai que, plus tard, il l'a abandonnée au profit de la méthode colorimétrique au sulfoeyanure de Potassium.

C'est seulement en 1931 que A. Wallgren (34) a décrit une technique de dosage de petites quantités de Fer donnant des résultats exacts.

Etant donné que le dosage iodométrique est troublé à un haut degré par les phosphates, l'auteur isole de ces derniers le Fer, en le précipitant quantitativement au moyen du nitroso-bétanaphтол. En procédant de la sorte, les erreurs qui se produisent facilement en présence de quantités variables de phosphate, sont évitées. Les cendres, obtenues par l'incinération du sel ferrique du complexe, sont dissoutes dans l'acide chlorhydrique dilué (2 p. acide pour 1 p. d'eau). Après son évaporation, on ajoute exactement 3 cc d'acide chlorhydrique dilué. Après le lavage soigné, 100 cc de liquide obtenus sont versés dans une cornue de 300 cc munie d'un bouchon rôdé et contenant 3 g d'iodure de Potassium dissous dans 10 cc d'eau. Ensuite l'acide carbonique est admis dans la cornue. Au bout de 10 minutes de repos, à la température ambiante, on dose l'Iode libéré avec une solution de thiosulfate de Sodium N/100 ou N/250 en présence d'empois d'amidon. Le titre de la solution de thiosulfate est déterminé par rapport à une solution de Fer d'une force connue et contenant à peu près la même quantité

de Fer que l'on trouve dans l'essai principal. Cette épreuve doit être exécutée dans les mêmes conditions que pour la solution de cendres à doser. La méthode est applicable à des quantités de Fer égales ou supérieures à 0,025 mg sans imposer la teneur optima restrictive.

Comme on le constate, la méthode de Wallgren dérive en ce qui concerne l'étalonnage des solutions de thiosulfate par rapport au Fer, du mode opératoire indiqué par Mohr et Braun pour les macro-déterminations. La technique de Wallgren est très longue et emploie une dilution de liquide assez grande ainsi que les solutions de thiosulfate de concentrations faibles.

De l'ensemble de tous les travaux publiés, on peut facilement se rendre compte qu'en milieu sulfurique, la réaction est plus lente, moins complète et ne favorise pas le titrage net et que tout le Fer doit être à l'état de chlorure ferrique aussi pur que possible ; en outre les ions qui complexent l'ion ferrique (PO_4''' , C_2O_4 , F' etc...) gênent le dosage. Le liquide ne doit pas renfermer d'autres substances capables de décomposer l'iode, et, à ce propos, on sait que le dosage iodométrique du Fer est rendu inexact par la présence dans la solution à titrer de traces d'ions cuivriques et de traces de produits nitreux et nitriques et, en général, des oxydants de l'iode.

En outre, l'influence de l'acidité sur le rendement de la réaction étant indéniable, ses limites sont assez larges et dépendent de la présence ou de l'absence d'Oxygène.

Quant aux quantités de Fer expérimentées, elles sont de l'ordre de 0,1-0,15 g avec un maximum de 0,2 g.

D'autre part, les méthodes de microdosages existantes, tout en étant très peu nombreuses, ne favorisent guère leur application par leur durée et leur complexité. Pourtant les avantages de la méthode iodométrique sont évidents.

III. — DESCRIPTION DE LA TECHNIQUE EMPLOYÉE.

A. — Introduction.

Les constatations précédentes m'ont amené à chercher si l'on pouvait mettre au point une technique plus simple et plus rapide du microdosage du Fer que celles expérimentées par d'autres chercheurs.

J'ai repris l'étude de toutes les conditions de cette réaction pour les quantités comprises entre 0,04 mg et 1 mg de Fer en adoptant : 1° — l'étalonnage des solutions de thiosulfate par rapport à une solution d'iodate de Potassium, ce qui réduit considérablement la durée et la répétition des opérations ; 2° — la précipitation préalable du Fer sous forme de l'hydroxyde ferrique afin d'obtenir ensuite le chlorure ferrique pur ; 3° — la suppression de grandes dilutions par l'emploi de concentrations d'acide chlorhydrique convenablement choisies et des solutions de thiosulfate modérément diluées. Quant à la réaction même, elle est menée à froid en présence de gaz carbonique ; d'autre part, le titrage n'est pas précédé d'une dilution.

De nombreux essais m'ont permis de préciser la technique très simple du microdosage du Fer, exposée ci-dessous, à condition toutefois d'employer les solutions de thiosulfate de forces différentes en fonction de deux séries de teneur de Fer à déterminer.

Ainsi pour les prises d'essai contenant de préférence de 0,1-0,2 mg à 1 mg de Fer une solution N/75 a été choisie comme la plus opportune.

Quant aux teneurs comprises entre 0,04 mg et 0,1 mg, elles se dosent en employant une solution N/150.

B — Réactifs et leur Étalonnage.

Les solutions et les réactifs suivants ont été employés :

1° Acide chlorhydrique pur de couleur blanche dilué (1 p. acide concentré pur, D = 1-19,2 p. eau en volume) ;

2° Eau oxygénée pure à 110 volumes ;

3° Ammoniaque concentré pur ;

4° Chlorure d'Ammonium pur ou sulfate d'Ammonium pur ;

5° Acide chlorhydrique dilué à 4 g par litre (pratiquement on prépare une solution un peu plus concentrée, jusqu'à 4,3 g d'acide par litre).

6° Iodure de Potassium neutre blanc exempt de Fer et d'iodate. Il est utilisé pour la confection des solutions suivantes :

a) Solution contenant 100 g dans un volume de 100 cc exactement ajusté dans une fiole jaugée. L'eau distillée utilisée pour sa préparation est décarbonatée par l'ébullition pendant 15 minutes et ensuite refroidie dans un vase clos.

On peut, d'ailleurs, employer la solution iodurée contenant 50 g de sel dans 100 cc de solution. Cette concentration convient pour la période hivernale quand l'abaissement de température pourrait amener la précipitation partielle de l'iodure de Potassium.

Si la couleur de la solution obtenue est jaune, on la fait disparaître par quelques gouttes de thiosulfate N/75 ou N/150. Dans le cas contraire, y ajouter une solution d'Iode N/100 jusqu'à très légère coloration ; puis ramener à teinte blanche par le thiosulfate. On obtient ainsi les solutions d'iodure stabilisées contenant 1 g de sel dans 1 cc.

Les traces d'Iode, apparaissant avec le temps, peuvent être éliminées avant usage par un filtrage à travers deux papiers-filtres épais.

La pureté de l'iodure détermine la simplification du dosage par suite de la nullité de l'essai à blanc. Si le sel n'est pas neutre, sa solution aqueuse se colore facilement en jaune du fait de libération de l'Iode.

La présence d'iodate est beaucoup plus ennuyeuse puisqu'il y a un dégagement d'Iode dans la solution acide au cours des essais.

Je signale à ce propos le travail fort intéressant de M. et Mme Renaudin (35) concernant les microdosages par iodométrie.

b) Solutions à 4 p. cent (4 g dans 100 cc d'eau) préparée dans les mêmes conditions.

7° Empois d'amidon à 0,2 p. cent fraîchement préparé (2 g d'amidon de blé délayés dans un peu d'eau distillée et versés dans 1000 cc d'eau en ébullition que l'on prolonge pendant 3 minutes ; on refroidit le liquide et on le filtre soigneusement après décantation ; on l'emploie à raison de 5 cc par 100 cc de solution).

8° Les solutions d'iodate de Potassium.

Le sel très pur (R. P. Prolabo), desséché préalablement à 140° C, est dissous dans un litre d'eau bouillie en quantité d'environ 0,4 g ou 0,2 g suivant que la solution obtenue est destinée à l'étalonnage des solutions de thiosulfate N/75 ou N/150.

9° Acide acétique dilué à 5 p. cent.

5 cc d'acide acétique glacial sont dilués à 100 cc avec de l'eau distillée.

10° Solutions de thiosulfate de Sodium

A. Une solution approximativement N/75 est préparée et étalonnée à l'aide de la liqueur titrée d'iodate de Potassium suivant les indications générales contenues dans le travail de S. Hanes (36) sur le dosage des sucres d'après la méthode de Hagendorn et Jensen modifiée.

On emploie pour son étalonnage une microburette de Prolabo de 5 cc graduée en divisions de 0,02 cc. Le mode opératoire est le suivant.

On prépare plusieurs litres de cette solution contenant 3,33 g de thiosulfate par litre d'eau préalablement bouillie.

Elle est conservée dans un récipient en verre jaune, protégé du gaz carbonique atmosphérique par un tube de chaux sodée, ou mieux, par un tube en U contenant dans sa partie inférieure courbée un peu de solution concentrée de potasse, immobilisée par l'empilement de petits bouts de verre, et dans les deux branches verticales de la chaux sodée. La branche se trouvant en communication avec le récipient est garnie au-dessus de la colonne sodée d'une couche de chlorure de calcium anhydre. La solution parcourt un siphon jusqu'à la burette. Le tube du siphon étant en verre blanc doit être protégé par du papier noir collé soigneusement.

La liqueur préparée se conserve très bien dans ces conditions. Au bout d'une semaine son étalonnage peut se faire tous les trois ou quatre jours. D'ailleurs, le titre reste constant pendant une dizaine de jours.

La solution de thiosulfate est étalonnée par rapport à une solution d'iodate de Potassium préparée en dissolvant environ 0,4 g d'iodate pur desséché à 140° C dans un litre d'eau distillée préalablement bouillie (si l'on dispose pour son étalonnage d'une microburette de 10cc de capacité, on prépare la solution plus concentrée à 0,8 g environ d'iodate par litre).

Les solutions d'iodate conservées à l'abri de la lumière dans les récipients en verre jaune, bouchés à l'émeri sont, d'après Hagendorn et Jensen (l. c), absolument stables. Tout récemment, Kolb (37) a signalé, toutefois, que les solutions d'iodate de Potassium ont tendance à s'affaiblir.

Ce fait est dû à l'évaporation ou au changement chimique. C'est ainsi, par exemple, que la combinaison de ces deux phénomènes peut

donner une fausse impression de la stabilité du titre de thiosulfate de Sodium. Les solutions d'iodate de Potassium 0,1 N ont accusé les pertes suivantes au bout des périodes allant de 392 à 565 jours.

Au bout de	TITRE		Diminution en p. c.
	Initial	Final	
392 jours.....	0,1027	0,1021	— 0,58
565 jours.....	0,1002	0,0999	— 0,3

Les réactifs ont été conservés dans les flacons bouchés à l'émeri en flint ou en Pyrex. L'auteur proscriit l'emploi du thymol, comme agent de conservation.

Cet affaiblissement des concentrations en fonction du temps n'a pas été constaté pour les solutions d'iodate d'une pureté garantie confectionnées et conservées dans les conditions indiquées plus haut.

Le titre d'une même solution de thiosulfate (N/75 ou N/150), établi dans les conditions identiques, d'une part, par rapport aux solutions d'iodate tout récemment préparées et, d'autre part, par rapport à celles vieilles de 9 mois n'ont accusé que des différences relatives minimales, de $\pm 0,1$ — 0,15 p. cent ce qui, d'ailleurs, ne dépasse pas la tolérance du dosage lui-même.

On prélève avec une pipette de précision à un trait 5 cc d'iodate ; on additionne 5 cc de solution d'iodure de Potassium à 4 p. cent et 3 cc d'acide acétique à 5 p. cent (5 cc d'acide acétique glacial dilués jusqu'à 100 cc avec de l'eau distillée), tous les deux mesurés avec les pipettes ordinaires à un trait.

Après l'attente de 3 minutes, temps nécessaire et suffisant pour la complète libération de l'Iode, ce dernier est titré par la solution de thiosulfate en ajoutant 0,6 cc d'empois d'amidon quand la couleur arrive au jaune pâle.

Etant donné que le manchon, entourant le tube capillaire d'écoulement des burettes de Prolabo, ne permet pas d'effectuer avec facilité un prélèvement de volumes de solutions de l'ordre de 0,01 cc, il est indiqué d'employer des agitateurs comportant un bout aplati sous forme d'un disque bien accusé. Ce dispositif assure commodément l'enlèvement de la goutte formée à l'orifice d'écoulement de la burette.

La valeur de la normalité est établie par l'expression :

$$\frac{\text{g d'iodate par litre (0,4 g)} \times 5 \text{ cc (volume d'iodate employé)}}{35,67 \times \text{volume en cc de thiosulfate employé.}}$$

La solution normale d'iodate contient 35,67 g par litre.

Le volume de thiosulfate nécessaire, quand la normalité est de 0,01333 (N/75), est environ de 4,5 cc, si on emploie la solution d'iodate à 0,4 g par litre. La normalité des solutions employées a été comprise dans mes essais entre 0,01350 — 0,01518.

Les essais à blanc avec les mêmes volumes et dans les mêmes conditions de durée sont nécessaires pour tenir compte de la stabilité et des impuretés des réactifs. A cet effet, on mélange, d'une part, les volumes correspondants d'iodate de Potassium et d'iodure de Potassium et, d'autre part, ceux d'iodure de Potassium et d'acide acétique.

A ce mélange on ajoute une quantité d'eau distillée décarbonatée nécessaire pour obtenir le volume de 13 cc correspondant à celui de l'essai principal, avant son titrage. D'ailleurs, si l'on omettait par mégarde d'effectuer cette dilution, l'erreur qui en résulterait serait presque nulle (0,1 p. cent). Si les produits sont purs, on observe aucun dégagement d'Iode. En effet, si l'iodate de Potassium est d'une pureté certaine, ce n'est pas toujours le cas de l'iodure de Potassium. Dans le cas contraire, on le titre et on obtient ainsi la valeur d'essai à blanc à retrancher de celle de l'essai principal. C'est la valeur corrigée qui est portée dans l'expression pour le calcul de la normalité de la solution de thiosulfate.

B — Solution approximative N/150 de thiosulfate contient 1,67 g de sel par litre. Sa préparation, sa conservation ainsi que le titrage suit les mêmes modes énoncés précédemment avec une seule différence que la concentration d'iodate de Potassium est deux fois plus faible. Son titre est peu variable ce que prouve le tableau suivant :

Période du temps	Titre de thiosulfate	Période du temps	Titre de thiosulfate
<i>Après :</i>		<i>Après :</i>	
0 jour	0,00661 N	0 jour	0,00679 N
7 jours	0,00656 N	1 jour	0,00677 N
8 jours	0,00657 N	2 jours	0,00680 N
17 jours	0,00652 N	3 jours	0,00678 N
18 jours	0,00654 N	5 jours	0,00673 N
22 jours	0,00655 N	18 jours	0,00659 N
23 jours	0,00652 N	19 jours	0,00658 N
24 jours	0,00654 N	21 jours	0,00659 N
25 jours	0,00655 N	22 jours	0,00652 N
28 jours	0,00654 N		

Les chiffres se rapportent aux prises d'essai prélevées sur un volume d'un litre de solution jusqu'à son épuisement complet.

Ces solutions doivent être titrées chaque jour tout de suite après leur préparation, mais après une semaine elles ont seulement besoin d'être vérifiées à intervalle de 2 à 3 jours.

Afin d'être sûr des conditions suivant lesquelles ont été faites les microdosages d'étalonnage, j'ai contrôlé les techniques expérimentées à la lumière des conclusions exposées dans le travail de Renaudin et de Mme Renaudin (op. cit).

Pour le microtitrage de thiosulfate N/100 par une solution d'iodate titrée, ces auteurs ont trouvé que la concentration d'iodure de Potassium doit être au minimum de 1 p. cent afin d'assurer, après l'attente de 3 minutes, la libération complète de l'Iode. Cette condition est valable pour les solutions centi-normales même diluées dix fois. Le dosage est exact à 0,5 p. cent près.

Quant à l'acidité du milieu réactionnel, elle peut varier de 0,1 p. cent à 0,013 p. cent en poids d'acide sulfurique (de 2,04 à 0,265 milliéquivalents par 100 cc).

Dans les micro-techniques d'étalonnage utilisées dans ce travail, les conditions énoncées plus haut sont satisfaites. En effet, la concentration d'iodure de Potassium dans le volume final (18 cc) après le titrage est toujours supérieure à 1 p. cent. L'acidité du milieu varie pendant les opérations de 1,1 p. cent à 0,8 p. cent en acide acétique

(de 18,3 à 13,3 milliéquivalents par 100 cc); ces chiffres correspondent respectivement à 0,88 et 0,64 p. cent en poids d'acide sulfurique.

D'ailleurs, il a été remarqué qu'avec la solution d'iode à 3 p. cent, les résultats d'étalonnage sont les mêmes pour les liqueurs N/75 et N/150 de thiosulfate. S. Hanes (op. cit.), a trouvé même que pour les solutions N/75 la solution d'iode à 2 p. cent est également suffisante.

C — Mode Opératoire.

a) Précipitation et filtration de l'hydroxyde ferrique. —

La technique du dosage est la suivante : 20 cc d'une solution légèrement acide de chlorure ferrique, contenant 0,04-1 mg de Fer, débarrassés de tous les éléments gênants, sont versés à l'aide d'une pipette de précision dans un vase à saturation de forme conique de 50 cc de capacité (Pyrex 2C) en verre blanc ou, mieux, dans un récipient cylindrique de même capacité pouvant être obturé par un bouchon rôdé creux fermé dans le bas. Ces récipients en verre Pyrex blanc ont été construits spécialement par les Etablissements Volek à Strasbourg (hauteur totale, partie rôdée comprise, 70 mm; hauteur utile 55 mm, diamètre intérieur 40 mm environ, volume 50-55 cc).

L'emploi de ballons à extraction à fond plat de 50 cc de capacité (Pyrex 16) est également possible; toutefois, ils sont moins commodes à cause de la largeur insuffisante du col.

On y additionne 2-2,5 cc d'acide chlorhydrique dilué (1 p. d'acide pour 2 p. d'eau en volume) et quelques gouttes d'eau oxygénée à 110 volumes dans le but d'éliminer l'effet de l'hydrolyse et de la réduction éventuelle de Fe^{3+} ainsi que d'assurer l'oxydation complète du Fe^{2+} accidentellement présent.

La quantité d'acide introduite représente un excès nécessaire, la solution ferrique initiale étant supposée légèrement acide.

Pour régulariser l'ébullition, on introduit deux billes de verre de 3-4 mm de diamètre; on couvre le vase avec un verre de montre ou avec son couvercle rôdé, disposé obliquement, et on porte son contenu à l'ébullition pendant une minute, en veillant à ce que les projections du liquide n'aient pas lieu. A cet effet, on dispose le récipient légèrement incliné sur une toile métallique amiantée de telle façon que l'endroit, où les billes se trouvent rassemblées, soit chauffé plus particulièrement. Dans ces conditions, l'ébullition régulière est facilement obtenue.

Après avoir ajouté une pincée de chlorure d'Ammonium ou de sulfate d'Ammonium (500 mg environ), ou un volume d'une solution aqueuse concentrée correspondant à cette quantité de sel, on précipite l'hydroxyde ferrique par l'Ammoniaque en grand excès; on couvre le vase avec un verre de montre ou avec un bouchon rôdé et on laisse mûrir le précipité sur une plaque chauffante (50-60°) pendant 30-45 minutes au moins; ensuite, après un repos de 2 à 3 heures sous la cloche (en général la séparation du précipité est nette au bout d'une heure), ou mieux, comme nous l'avons fait pour nos essais en série, pendant une nuit, on sépare le précipité à l'aide d'un filtre plongeur à plaque filtrante. Ce filtre peut être obtenu en découpant juste au niveau de la plaque un tube d'Allihn convenablement choisi. Comme on le sait, ces tubes sont employés pour le dosage des sucres.

Le filtre plongeur est relié à la trompe à eau par l'intermédiaire d'une fiole de filtration sous vide. Afin de recueillir tout le précipité sur la plaque, il est indispensable de la disposer de telle façon qu'elle effleure le niveau du liquide en lui faisant suivre son niveau. Ensuite, une fois le précipité ramassé, on rince les parois, en évitant de diriger le jet du liquide de lavage sur le filtre, pour que les traces de l'hydroxyde soient ramenées vers le fond du récipient et on répète l'opération précédente. Tout de suite après, on dispose le filtre de manière à presque toucher le fond du vase et on continue le lavage en remplissant ce dernier à 1/3 ou à moitié. Pratiquement, les opérations se ramènent aux déplacements variés du récipient par rapport au filtre suspendu immobile. (Voir la figure I).

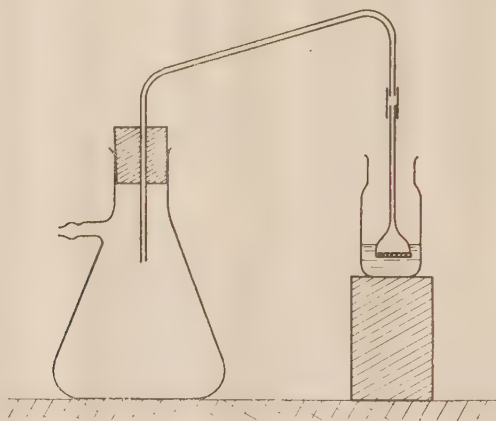


FIG. I.

Il est nécessaire d'installer entre la trompe et le flacon de filtration, outre une fiole de garde, un dispositif en T comportant une branche munie d'un robinet permettant un réglage du vide qui doit être en rapport avec les caractéristiques de la plaque et suffisamment modéré au commencement de la filtration. Pendant longtemps on a lavé ainsi, à plusieurs reprises, le précipité, ramassé sur la plaque, à l'eau distillée, portée à l'ébullition, en rinçant en même temps les parois du vase jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus l'azotate d'Argent acidulé avec un peu d'acide azotique. Pour cet essai on se sert d'un gros tube à essais contenant ce réactif et relié, d'une part, au filtre plongeur et, d'autre part, à la trompe à eau. Malgré le fait que ce mode de lavage a donné, sauf quelques exceptions, satisfaction, j'ai choisi plus tard d'abord une solution de chlorure d'Ammonium à 0,5 p. cent, puis de sulfate d'Ammonium à 0,5 p. cent, portée à 70-80°, comme liquide de lavage. Dans ces conditions, la peptisation éventuelle de l'hydroxyde, comme on le sait, peut être évitée. En moyenne 150-200 cc de solution suffisent très largement. A la fin de l'opération, le récipient est lavé avec de l'eau très chaude — 75 cc environ — après ce lavage on ne vérifie pas la présence du chlorure retenu en très petite quantité. Par contre, il est possible de vérifier l'absence de l'ammoniaque par la réaction avec un peu d'une solution saturée de

chlorure mercurique ; la présence de ce corps est décelée par un louche dû au précipité de chlorure mercuri-ammoniaque $\text{NH}_2 \text{HgCl}$ (38).

Il est à noter que le lavage à l'eau demande 340-400 cc de ce liquide. Habituellement le temps de la filtration et du lavage dépend de la qualité de la plaque. En moyenne il est de 20-25 minutes pour 0,6 mg de Fer, devenant plus grand pour les teneurs supérieures en Fer.

En général, il reste un peu d'eau au-dessus de la plaque à l'intérieur du filtre. Pour son élimination complète, on y introduit un tube capillaire portant éventuellement au bout une petite bague de caoutchouc afin de ne pas abîmer la plaque. A l'aide d'une trompe à eau on sèche par aspiration la plaque sans que le filtre quitte le vase. Toutes ces opérations sont rapides dans les conditions normales du travail, c'est-à-dire avec une plaque à filtration très rapide et un vide convenable.

b) Dissolution de l'hydroxyde ferrique. — Ensuite on mesure à l'aide d'une pipette ordinaire 10 cc d'acide chlorhydrique à 4 g par litre et on les verse, en arrosant les parois, dans le même vase où on a exécuté la précipitation et contenant les deux billes de verre. On tiédit à 2 ou 3 reprises le liquide acide en effectuant de temps en temps avec la bouche l'aspiration et le refoulement du liquide à travers la plaque pour faciliter la dissolution du précipité. A cet effet, on ajuste au bout du filtre au moyen d'un caoutchouc un tube de verre contenant un peu de coton. Il faut signaler à ce propos que les tubes de caoutchouc, employés pour ce dosage, doivent être lavés à l'acide chlorhydrique pour enlever toute trace de Fer. Entre les opérations de tiédissement on laisse une partie du volume de l'acide dans le corps du filtre pour assurer la dissolution complète de l'hydroxyde. Cette opération terminée, on relie le filtre plongeur à une pompe soufflante, actionnée par un petit moteur électrique, en ayant soin de faire passer le courant d'air à travers un petit filtre de coton ou un tube d'Allihn de porosité 3.

Après avoir expulsé le liquide retenu par la plaque, on mesure à l'aide d'une pipette 3 cc d'acide et on en introduit une partie dans le tube du filtre, en employant le reste pour le rinçage de ses parois ayant eu le contact avec le liquide du récipient ; on refoule de nouveau le liquide à travers la plaque. Tout de suite après, on verse dans le tube du filtre 2 cc d'acide et on répète l'opération de refoulement. On laisse refroidir la solution obtenue en mettant le vase bouché sous une cloche de verre.

Les bouchons rodés des récipients doivent être débarrassés par lavage des traces d'Ammoniaque provenant de l'opération de précipitation.

Pour ces recherches en série, j'ai adopté la disposition du travail permettant d'effectuer les filtrations et toutes les opérations adhérentes dans la matinée et les titrages dans l'après-midi.

D'autre part, on mesure 15 cc d'acide dans un vase à saturation, ou mieux dans un Erlenmeyer bouché à l'émeri de 25 cc de capacité, pour y effectuer en son temps un essai à blanc.

Il ressort de l'étude comparative que les valeurs d'essais à blanc, effectués dans les Erlenmeyers bouchés à l'émeri et dans les vases à précipiter bouchés au caoutchouc, malgré la différence des modes d'agitation, ont été identiques dans les conditions de mode opératoire suivi.

c) **Titrage iodométrique et le calcul du dosage.** — Juste avant le titrage, on soumet pendant 5 minutes, pour chasser l'Oxygène, le liquide de chaque récipient à l'action du courant du gaz carbonique. Ce gaz peut être obtenu dans un appareil de Kipp et purifié par le passage à travers les laveurs contenant respectivement une solution saturée de bicarbonate de Sodium, de l'eau distillée et enfin un tube rempli de coton.

Pour priver le gaz carbonique de toute trace d'air, contenu dans le marbre et l'acide chlorhydrique, il est nécessaire d'employer, en grande partie, une technique décrite par Friedrich (39) et par Pregl (40) ainsi qu'un appareil de Poethke, destiné à empêcher la dissolution d'air dans l'acide.

L'emploi d'un appareil à gaz décrit par Bertiaux (41) a l'avantage de supprimer l'utilisation de l'acide chlorhydrique qui présente l'inconvénient de pouvoir être entraîné par le gaz carbonique. Dans cet appareil, ce gaz est obtenu à partir d'une solution de carbonate de Sodium et d'acide sulfurique. Pour ma part cependant, je n'ai pas eu l'occasion de l'expérimenter.

D'autre part, l'emploi de gaz carbonique comprimé du commerce, soit directement après une détente, soit par l'intermédiaire d'un gazomètre de Regnault, a fourni de bons résultats. Ce procédé a été finalement retenu.

Après avoir retiré du liquide le tube d'amenée du gaz et l'avoir rincé avec un peu d'eau distillée bouillie, saturée de gaz carbonique, on introduit rapidement, sans interrompre le courant au-dessus du niveau du liquide, dans chacun des deux récipients (essai principal et essai à blanc) avec l'intervalle de 1-2 minutes, un g d'iodure de Potassium. Au début cette quantité était mesurée par pesée au trébuchet sensible. L'expérience a démontré qu'il est de beaucoup préférable d'employer la solution d'iodure de Potassium contenant 1 g de ce sel dans 1 cc. Ce volume est prélevé avec une pipette de précision de 1 cc à un trait.

Après le mélange des liquides, activé par une douce agitation, les récipients sont bouchés et sont laissés au repos pendant 5 minutes, exactement comptées à l'aide d'une montre ou mieux d'un comptesecondes, à partir de l'obturation des récipients. D'autre part, les manipulations énumérées, commençant par l'introduction de l'iodure de Potassium, doivent être d'une courte durée.

Au bout de ce délai de 5 minutes, on procède d'abord au titrage de l'essai principal à l'aide d'une solution de thiosulfate N/75 ou N/150, contenue dans une microburette de 2 cc graduée au 1/100 des Drs Labre et Nepveux (Pyrex) munie, pour faciliter les lectures, d'une bande de carton noir.

Lors du titrage, l'emploi d'un léger agitateur, si l'on utilise des vases coniques à saturation non bouchés à l'émeri, est nécessaire, car il est indispensable de bien agiter le liquide surtout vers la fin de cette opération. Les récipients, munis de bouchons rôdés, permettent l'agitation à la main, bouchons remis à leur place après chaque addition de thiosulfate. Personnellement, même dans ce cas, je préfère l'utilisation des agitateurs, l'obturation parfaite étant difficile à obtenir. Quand la couleur du liquide devient jaune pâle, on ajoute 0,8 cc d'empois d'amidon.

Pour atteindre la décoloration complète, on titre avec précaution en versant à la fin du titrage les gouttes de 1/100 et ensuite 1/200 cc, on agite bien après chaque addition et attend plusieurs secondes avant d'ajouter la goutte suivante.

La difficulté du titrage est à son point final. En effet, le virage du bleu à l'incolore n'est pas instantané. Au fur et à mesure d'affusion de thiosulfate, cette couleur passe par des teintes différentes : bleu, pourpre, rouge violacé, rose-orangé, rose-jaune, s'estompant peu à peu pour atteindre le blanc succédant à une teinte très légèrement jaunâtre persistante pendant un certain temps.

Dans ces conditions, afin d'éviter le dépassement du virage, il est indispensable, une fois la couleur jaune orangé faible en présence d'empois d'amidon atteinte, d'espacer suffisamment l'addition de thiosulfate par gouttes de 1/200 cc. En général, 30-60 secondes sont suffisantes pour constater l'affaiblissement ou la persistance de la coloration jaune.

A titre de vérification, une goutte en excès de thiosulfate permet de constater, si le changement perceptible de couleur se produit.

Pour saisir correctement le point final j'utilise, comme fond de comparaison, une plaque d'opaline blanche (10 × 7,5 cm) en la disposant contre la lumière diffuse du jour. L'éclairage convenable joue un rôle important. L'observation se fait commodément en disposant le récipient contre la plaque de telle façon que la couche du liquide se trouve dans l'angle de la plaque, la ligne joignant deux angles opposés étant tenue verticalement. L'influence des reflets nuisibles se trouve ainsi fortement atténuée. Pour la même raison, le verre du récipient doit être incolore.

Le virage, observé par transparence ou en lumière réfléchie, doit se faire dans les mêmes conditions pour une série d'essais afin d'assurer l'identité dans les comparaisons.

Les conditions du virage exigent donc, afin d'obtenir de bons résultats, surtout si l'on est en présence de petites quantités de Fer et par conséquent de l'Iode libéré, une agitation soigneuse et l'attente suffisante entre deux additions de thiosulfate surtout vers la fin du titrage.

L'essai à blanc est titré à l'intervalle de 1-2 minutes après l'essai principal dans les mêmes conditions et, par conséquent, après même délai de temps, durée du titrage comprise, nécessaire pour l'essai principal. Il est, en général, nul si la solution d'iodure de Potassium est bien préparée à partir d'un produit pur. Il suffit pour les dosages en série d'exécuter deux déterminations à titre de vérification.

On ne saurait jamais assez insister sur l'importance de l'élimination des termes correctifs, permettant ainsi non seulement d'abréger le nombre de manipulations obligatoires, mais aussi, d'éviter les difficultés inhérentes au titrage des quantités minimales d'Iode libéré pendant les essais à blanc. La pureté des réactifs, la préparation soignée de leurs solutions sont des conditions essentielles de cette simplification du titrage. Dans le cas contraire, l'observation du virage demande 1-1 1/2 minutes entre deux affusions de thiosulfate par portion de 1/200 cc, surtout si la valeur de l'essai à blanc est très faible.

Tous les essais principaux sont effectués en triple ou, au moins, en double, en observant les prescriptions habituelles pour les micro-

titrages. On opère pour les calculs sur la moyenne des essais principaux et sur celle des essais à blanc.

Le calcul du dosage est effectué de la façon suivante : soit 0,81 cc de thiosulfate de titre 0,013525 N employés pour l'essai principal et de 0,01 pour l'essai à blanc ce qui donne :

$0,8 \times 0,013525 = 0,01082$ N c'est-à-dire : 1,08 cc d'une solution centinormale de thiosulfate.

Or, 1 cc de cette liqueur correspond à 0,5584 mg de Fer. Donc une prise d'essai de 20 cc contient 0,603 mg de Fer.

Comme on le constate, pour la commodité dans les calculs, les résultats sont exprimés en cc de thiosulfate centinormal, quoique les solutions approximativement N/75 ou N/150 soient employés dans le titrage.

IV. — ÉTUDE QUANTITATIVE DE LA MICROMÉTHODE.

Solutions-étalons employées.

Une série de dosages du Fer a été effectuée, en opérant dans les conditions expérimentales exposées plus haut, sur les solutions de chlorure ferrique pures. Ces dernières ont été obtenues par la dilution, exécutée dans les conditions requises d'une solution mère, étalonée simultanément par la voie gravimétrique ⁽¹⁾ et par la méthode de Zimmermann-Reinhardt (42).

Cette méthode volumétrique est basée sur la facile réduction du chlorure ferrique par le chlorure stanneux à chaud, suivie du titrage au permanganate.

Ultérieurement, l'étalonnage s'effectuait par la gravimétrie, le Fer étant dosé sous forme d'oxyde ferrique. En effet, la méthode de Zimmermann-Reinhardt fournit des résultats légèrement inférieurs par rapport aux teneurs réelles. D'ailleurs, ce fait est reconnu par plusieurs analystes.

La solution étalon est obtenue par la dissolution à chaud d'un gramme de fil de Fer pur dans 50 cc d'acide chlorhydrique concentré additionnés de 50 cc d'eau distillée. Cette opération est suivie d'une oxydation par 5 cc d'eau oxygénée pure à 100 volumes. Le chlore formé est éliminé par une douce ébullition. Après le refroidissement, la solution est diluée à un litre dans une fiole jaugée et conservée dans un flacon en verre jaune.

Il contenait le mélange de chlorure ferreux et de chlorure ferrique. Cette circonstance ne présentait aucun inconvénient étant donné l'oxydation par l'eau oxygénée, pratiquée sur une prise d'essai, avant la précipitation de Fer par l'ammoniaque.

Le coefficient en Fer (quantité de Fer en mg contenue dans un cc de solution) variait pour les différentes solutions-mères entre 1,024 et 1,016.

En prélevant un certain nombre (de 2 à 50) de cc de cette solution-mère et en le diluant à un litre, on obtenait une série de solutions de chlorure ferrique dont la teneur en Fer variait de 2 mg à 50 mg par litre.

Des prises d'essai de 20 cc de ces solutions contenaient de 0,04 mg à 1 mg de Fer.

⁽¹⁾ Toutes les pesées ont été effectuées avec la balance de précision (sensibilité 1/10 mgr) à micromètre, les amortisseurs à air de marque des Etablissements Jouan.

Résultats obtenus.

Les tableaux suivants I et II présentent les résultats enregistrés et exposent la comparaison des valeurs moyennes, obtenues par microdosage, avec les valeurs théoriques, avec l'emploi de solutions de thio-sulfate N/150 ou N/75 suivant les teneurs en Fer.

La prise d'essai dans tous les dosages a été de 20 cc.

TABLEAU I
Solution de thiosulfate N/150.

Quantité de Fer en mg		Erreur relative p. cent
Mise en œuvre	Trouvée en moyenne	
0,0409	0,0418	+ 2,2
—	0,0402	+ 1,7
0,0512	0,0527	+ 3,0
—	0,0522	+ 1,9
—	0,0512	0
—	0,0522	+ 1,9
—	0,0532	+ 4,0
—	0,05415	+ 5,7
0,0614	0,0605	— 1,4
—	0,0650	+ 5,8
—	0,0611	— 0,5
—	0,0603	— 1,8
—	0,0620	+ 1,0
—	0,0611	— 0,5
—	0,0620	+ 0,9
0,0819	0,0773	— 5,6
—	0,0810	— 1,1
—	0,0840	+ 2,6
0,102	0,0983	— 3,6
—	0,0994	— 2,5

TABLEAU II
Solution de thiosulfate N/75.

Quantité de Fer en mg		Erreur relative p. cent
Mise en œuvre	Trouvée en moyenne	
0,0614	0,0622	+ 1,3
—	0,0623	+ 1,5
—	0,0656	+ 6,8
0,0819	0,0812	— 0,9
0,102	0,110	+ 7,8
—	0,100	— 3,0
—	0,1085	+ 6,3
—	0,102	0
—	0,108	+ 5,9
0,205	0,2045	— 0,2
—	0,208	+ 1,5
—	0,208	+ 1,5
0,307	0,301	— 1,9
0,409	0,407	— 0,5
0,512	0,446	— 3,1
0,614	0,603	— 1,8
—	0,617	+ 0,5
0,716	0,696	— 2,8
0,819	0,795	— 2,9
—	0,793	— 3,1
0,921	0,895	— 2,8
—	0,894	— 2,9
1,023	0,993	— 2,9
—	0,985	— 3,7

De l'étude de ces tableaux I et II, une concordance satisfaisante entre les quantités trouvées et mises en œuvre se dégage d'une façon très nette. Il y a lieu de remarquer que le titrage à l'aide d'une solution N/75 de thiosulfate des teneurs de Fer comprises entre 0,06 et 0,1 mg est possible ; il exige tout naturellement une attention spéciale.

V — DISCUSSION DE LA TECHNIQUE PROPOSÉE.

Avantages de la Technique.

Les avantages de la technique proposée sont évidents, même au premier abord, puisque la précipitation de l'hydroxyde et sa dissolution ultérieure dans l'acide ainsi que le titrage après la réduction s'effectuent dans le même récipient. Les pertes de l'élément dosé sont réduites au minimum étant donné la pratique de refoulement par air comprimé du liquide retenu par la plaque filtrante du filtre plongeur.

Les produits employés sont en nombre restreint et peuvent être procurés à l'état de pureté certaine ce qui est indispensable afin d'éviter l'introduction de traces de Fer.

C'est pour cette raison que l'on a abandonné toutes les techniques, expérimentées, d'ailleurs, pendant ces recherches, comprenant l'emploi de filtres en papier qui contiennent et, en outre, retiennent le Fer, ou des entonnoirs à plaque filtrante ne permettant pas le séjour prolongé et répété, réversible de l'agent dissolvant dans leur enceinte. En effet, l'acide chlorhydrique d'une concentration légèrement supérieure à 0,1 N n'assure pas dans ces conditions l'élimination complète du Fer retenu par le milieu filtrant lors de la dissolution de l'hydroxyde ferrique ; il est indispensable, dans ce cas, d'employer un acide fort (2N), à chaud, ensuite, la réduction de cette concentration dans le filtrat, recueilli dans un récipient gradué, pour connaître son volume, à un taux requis pour le dosage est obligatoire.

A cet effet, il faut avoir recours à une solution alcaline forte (4N) afin d'éviter la dilution nuisible pour la microdétermination. Or, ce réactif pourrait facilement introduire des traces importantes de Fer.

J'ai, également, écarté l'emploi d'une solution titrée de Fer pour déterminer la valeur de la liqueur de thiosulfate en mg de Fer.

En effet, l'expérience a démontré qu'il a fallu pour cela ramener chaque fois les concentrations de Fer à doser à celle de l'étalon unique, soit admettre plusieurs étalons correspondant aux différentes teneurs de Fer à doser ce qui compliquerait la méthode. Cette technique est utile pour les cas particuliers quand la teneur de Fer à doser ne subit pas des variations sensibles.

Or, la présente recherche s'adresse à une gamme de concentration de Fer. Dans ces conditions, la technique proposée se montre donc comme une solution plus simple et plus commode. Le titre du thiosulfate est établi par rapport à l'iodate de Potassium, corps beaucoup beaucoup plus maniable et stable que les sels ferriques étalonnés.

Précipitation de l'Hydroxyde ferrique.

L'opinion généralement répandue que la précipitation de l'hydroxyde ferrique par l'ammoniaque n'est pas quantitative pour les quantités de Fer inférieures à 1 mg, est basée, sans doute, en partie sur les résultats qualitatifs obtenus par J. Curtmann et A. St-John (43). Ces auteurs ont exécuté des recherches sur la sensibilité de la précipitation des métaux communs à l'état d'oxydes hydratés. En ce qui concerne le Fer, les essais ont été effectués pour les teneurs comprises entre 25 mg et 0,062 mg de Fer contenus sous forme de chlorure ferrique dans un volume final de 5 cc. L'examen des précipités, obtenus par addition de l'ammoniaque à 10 p. cent à froid et en léger excès, a amené les auteurs à conclure que, d'une part, la limite de la réaction serait atteinte avec 0,062 mg et que, d'autre part, la coagulation des précipités après ébullition est appréciable uniquement à partir de 1 mg. Quant aux quantités inférieures, les précipités extrêmement légers, paraissant être une coloration, ont été observés. Il est évident que ces essais qualitatifs effectués suivant un mode opératoire ne faisant même pas de distinction entre les teneurs relevant d'un microdosage et celles beaucoup plus considérables, ont été insuffisantes pour fournir des conclusions définitives.

Par une modification appropriée des conditions de la précipitation et de la coagulation de l'hydrate ferrique, le présent travail a confirmé la possibilité d'obtenir, en évitant en même temps la formation des solutions colloïdales tenaces, des résultats satisfaisants au point de vue quantitatif pour les teneurs de Fer inférieures à 1 mg. Les précipités de l'hydroxyde, quoique minimes, ainsi formés sont parfaitement séparables à l'aide des plaques filtrantes de porosité 4.

Cette opération de précipitation préalable du Fer, suivie de sa dissolution, pourrait paraître superflue. Néanmoins, sa nécessité se confirme aisément, si l'on envisage la difficulté qui apparaît en pratique, de ramener l'acidité des solutions de Fer à doser à la concentration optima indispensable pour le microdosage iodométrique. En effet, elle supprime les titrages acidimétriques préalables et les manipulations de dilution ou de neutralisation ou, enfin, de désacidification nécessaires pour ramener l'acidité présente à un taux voulu. En outre, elle devient d'une utilité incontestable, ce qui, d'ailleurs, sera exposé dans la deuxième partie de ce travail, dans le cas des produits biologiques complexes contenant des éléments gênants pour la détermination en question.

Choix d'un filtre plongeur à plaque filtrante.

Etant donnée la difficulté actuelle de se procurer dans le commerce les filtres plongeurs, j'ai utilisé des tubes d'Allihn de Pyrex ou d'Iéna, destinés au dosage du sucre, en découpant la partie cylindrique juste au niveau de la plaque. Les filtres ainsi confectionnés ont donné entière satisfaction à condition, toutefois, de choisir convenablement la plaque.

C'est un fait connu qu'il est impossible d'éviter pour la porosité 4 des variations dans le temps de filtration. Les fournisseurs français ne faisant aucune sélection de plaques à l'instar des firmes allemandes (plaques à filtration rapides ou lentes), il est indispensable de les contrôler par des essais de filtration d'eau ou d'une suspension de l'hydroxyde ferrique contenant, par exemple, 0,6 mg de Fer. Des plaques à filtration rapide conviennent pour la séparation des quantités de Fer supérieures à 0,5 mg et moins rapides pour les plus petites teneurs. Leur épaisseur doit être suffisante afin d'éviter les pertes en hydroxyde pendant la filtration et l'opération du lavage.

Les filtres confectionnés à l'aide de tubes d'Allihn se sont montrés d'un maniement plus commode par rapport aux filtres plongeurs (Pyrex 172.304), expérimentés au cours de ces recherches. Ces derniers présentent l'inconvénient d'avoir un tube long et surtout étroit ne permettant pas le lavage interne régulier et facile de la plaque à cause de la formation dans le tube des « bouchons » du liquide.

Sous certaines conditions, l'utilisation de plaques filtrantes est susceptible d'amener une sensible perturbation dans les résultats du dosage à cause de leur capacité de rétention du Fer, surtout si ultérieurement on a recours pour son déplacement aux concentrations d'acide peu élevées. Afin d'éviter ou de diminuer considérablement l'incidence de ce facteur sur les résultats, il est indispensable que la surface filtrante soit pour ainsi dire relativement saturée en Fer ce qui est aisé à obtenir en raison des conditions du travail toujours identiques. Une plaque nettoyée à fond conditionnera des résultats plus faibles pour les premiers essais. Une fois l'équilibre établi, la surface filtrante sera plus ou moins neutre au point de vue de son action rétentrice. Un nettoyage radical, effectué nécessairement de temps à autre, doit être suivi de quelques filtrations de l'hydroxyde ferrique.

Bien entendu, ce dernier est éliminé par dissolution dans l'acide, employé habituellement pour les microdosages, et par lavage à l'eau distillée.

En service normal il suffit de rincer abondamment à l'eau distillée les plaques après usage et de les tenir à l'abri des poussières dans un récipient bouché et rempli d'eau distillée.

Quant à l'influence des filtres de différentes provenances ou de différentes caractéristiques sur les résultats du dosage, elle n'a pas été remarquée ce que prouvent les essais comparatifs suivants :

Prise d'essai 0,0614 mg de Fer contenus dans 20 cc
(1 g d'iodure de Potassium, durée 5 min, thiosulfate N/150).

	Quantités trouvées		Erreur relat. p. cent
	Pour chaque essai	En moyenne	
Plaque Pyrex (Filtration rapide)	0,0603 0,0620	0,0611	— 0,5
Plaque Pyrex (Filtration assez lente)	0,0603 0,0603	0,0603	— 1,8
Plaque Iéna (Filtration assez lente)	0,0620 0,0620	0,0620	+ 1,0

Le vide, exercé au-dessus d'une plaque filtrante, doit être en rapport avec sa perméabilité afin d'éviter les pertes de l'hydroxyde ferrique par entraînement mécanique. L'emploi d'un régulateur du vide s'avère indispensable.

Lavage du précipité.

L'emploi des solutions de sels d'Ammonium au lieu de l'eau distillée, afin d'éviter la peptisation éventuelle de l'hydroxyde, ont fourni les résultats satisfaisants, consignés dans le tableau III.

TABLEAU III
Influence de la nature des liquides de lavage.

Liquide de lavage employé	Quantité de	Fer en mg	Erreur relative p. cent	Observations
	Mise en œuvre	Trouvée en moyenne		
Eau distillée	0,0614	0,0635	+ 3,4	1 g KI Thiosulfate N/150
NH ⁴ Cl à 0,5 p. cent		0,0605	— 1,5	
Eau distillée	0,0819	0,081	— 1,9	—
NH ⁴ Cl à 0,5 p. cent		0,0798	— 2,4	
(NH ⁴) ² SO ⁴ à 0,5 p. cent	0,205	0,081	— 1,9	3 g KI Thiosulfate N/75
Eau distillée		0,208	+ 1,4	
NH ⁴ Cl à 1 p. cent	0,614	0,214	+ 4,4	—
Eau distillée		0,647	+ 5,4	
NH ⁴ Cl à p. cent	1,023	0,624	+ 1,6	—
Eau distillée		1,029	+ 0,6	
NH ⁴ Cl à 1 p. cent		1,038	+ 1,1	

Comme on le constate, le lavage du précipité par la solution de chlorure d'Ammonium, suivi d'un lavage à l'eau distillée en petite quantité, n'apporte aucune perturbation à craindre en raison d'une réduction éventuelle du chlorure ferrique par des traces de chlorure d'Ammonium non éliminées suivant la réaction :



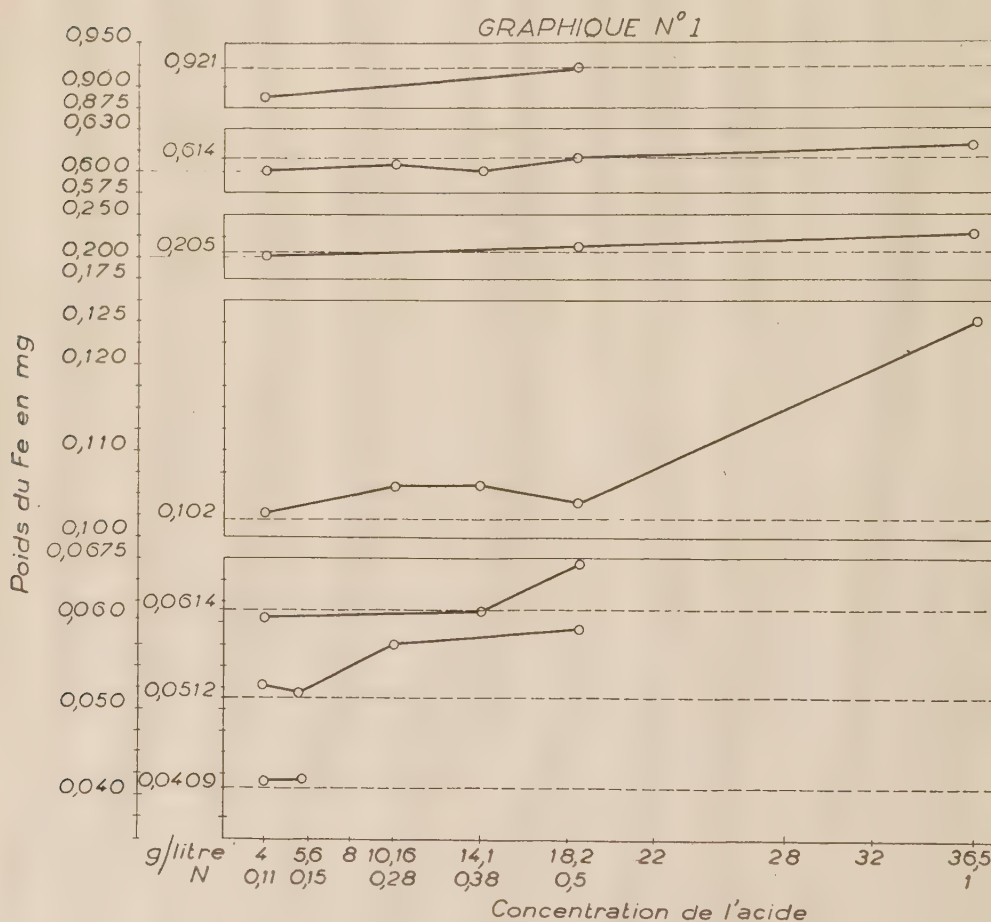
Choix de la Concentration d'acide

Le choix de la concentration d'acide dépend à la fois de deux facteurs ; d'une part, l'acide doit être d'une force suffisante pour dissoudre et éliminer sans difficulté le précipité de l'hydroxyde recueilli sur la plaque filtrante, d'autre part, son taux est fixé par les conditions de réaction de réduction et de titrage iodométrique. De nombreux essais d'orientation il ressort que la concentration la plus propice au dosage des quantités de Fer, comprises entre 0,04 mg et 1 mg, est de 4 — 5,5 g d'acide chlorhydrique par litre. Les acidités plus faibles ne facilitent pas la dissolution du précipité. Par contre, les acidités fortes faussent les résultats du titrage.

Le tableau IV rassemble les résultats obtenus avec l'emploi d'un gramme d'iode et la durée de réduction de 5 minutes en fonction de l'acidité.

Le graphique n° 1 résume d'une manière concise les données numériques concernant l'incidence du facteur en question sur le dosage.

Les paliers en ligne brisée et parallèles à l'axe des abscisses représentent les quantités de Fer mises en œuvre, tandis que les courbes se rapportent à celles trouvées.



On constate aisément que les concentrations élevées de l'acide ne favorisent pas la détermination exacte de petites quantités de Fer et que, d'autre part, l'optimum d'acidité, se trouvant compris entre les concentrations 0,11 et 0,15 N, n'est pas exclusif puisqu'une légère insuffisance se précise pour les teneurs au-dessus de 0,6 mg.

Le tableau IV-A contient les résultats d'essais effectués en présence de 3 g d'iode de Potassium et pour une durée de réaction de 5 minutes. La solution de thiosulfate n° 75 a été utilisée.

TABLEAU IV

Influence de la concentration d'acide chlorhydrique.

Concentration d'acide		Quantité de Fer en mg		Erreur relative p. c.	Observations
g/l	Normalité	Mise en œuvre	Trouvée en moyenne		
4	0,11	0,0409	0,0418	+ 2,2	Thiosulfate N/150
5,6	0,15	—	0,0419	+ 2,4	
4	0,11	0,0512	0,0527	+ 2,9	—
5,6	0,15	—	0,0519	+ 1,3	—
10,16	0,28	—	0,0575	+ 12,3	—
18,2	0,5	—	0,0597	+ 16,6	—
4	0,11	0,0614	0,0605	— 1,4	Thiosulfate N/75
18,2	0,5	—	0,0672	+ 9,5	
4	0,11	—	0,0622	+ 1,3	
10,6	0,28	—	0,0589	— 4	
14,1	0,38	—	0,0614	0	
4	0,11	0,102	0,103	+ 0,9	—
10,16	0,28	—	0,106	+ 3,9	—
14,1	0,38	—	0,106	+ 3,9	—
18,2	0,5	—	0,104	+ 1,9	—
36,5	1	—	0,124	+ 21,6	—
—	—	—	0,125	+ 22,5	—
4	0,11	0,205	0,2045	0	—
18,2	0,5	—	0,212	+ 3,4	—
36,5	1	—	0,221	+ 7,8	—
—	—	—	0,231	+ 12,7	—
4	0,11	0,614	0,603	— 1,8	—
10,10	0,28	—	0,609	— 0,8	—
14,1	0,38	—	0,603	— 1,8	—
18,2	0,5	—	0,607	— 1,1	—
36,5	1	—	0,630	+ 2,6	—
—	—	—	0,631	+ 2,7	—
4	0,11	0,921	0,8895	— 4,5	—
18,2	0,5	—	0,914	— 0,8	—

TABLEAU IV A

Influence de la concentration d'acide chlorhydrique.

(3 g KI, thiosulfate N/75).

Quantité du Fer mise en œuvre — 0,614 mg Fer.

Concentration d'acide		Quantité de fer trouvée en moyenne	Erreur relative p. cent
g/l	En normalité		
1,4	0,04	0,580	— 5,5
2,8	0,08	0,605	— 1,5
3,65	0,1	0,623	+ 1,4
5,6	0,15	0,619	+ 0,8
10	0,27	0,624	+ 1,6

Egalement, j'ai essayé d'employer la quantité d'acide à 4,0 g-5,5 g par litre la plus petite possible compatible avec l'opération de la dissolution convenable de l'hydroxyde ferrique. A cet effet, ce dernier a été traité par 4 cc d'acide, ensuite l'addition de 12 cc d'eau, comme le liquide, de lavage abaissait, avant la réaction de réduction,

le taux d'acidité de 1 g-1,4 g par litre. Cette technique a donné des résultats satisfaisants ; par contre, l'opération de la solubilisation a été rendue très laborieuse vu une petite quantité d'acide mise en œuvre. Dans ces conditions, le procédé, n'étant pas à ce point avantageux, a été éliminé.

Pratiquement, la concentration employée d'acide est légèrement supérieure à 4 g par litre (jusqu'à 4,3 g). Dans ces conditions, l'effet de dilution éventuelle par les eaux de lavage résiduelles est plus ou moins annulé.

Influence du volume d'acide.

Le volume d'acide (4 g dans un litre) de 15 cc a été reconnu comme approprié aux exigences de l'exactitude du dosage et à la surface filtrante des plaques en verre fritté. Il a été, en outre, remarqué qu'une dilution plus grande est préjudiciable aux déterminations de très petites quantités de Fer.

Le volume final réactionnel avant le titrage est de 18-19 cc environ, compte tenu de toutes les additions de divers réactifs.

TABLEAU V
Influence du volume d'acide.

Volume en cc	Quantité de Fer en mg			Erreur relative p. cent
	Mise en œuvre	Trouvée		
		dans chaque essai	Moyenne	
15	0,0614	0,0586 0,0625	0,0605	— 1,5
30	—	0,0564 0,0547	0,0555	— 9,6
15	0,205	0,2045 0,2045	0,2045	— 0,2
20	—	0,196 0,200	0,198	— 3,4
30	—	0,196 0,200	0,198	— 3,4

Effet de la présence du gaz carbonique

La nécessité de l'emploi de gaz carbonique, afin d'éliminer l'erreur d'Oxygène, due à la présence d'air, découle des essais comparatifs exécutés avec ou sans l'apport de gaz carbonique.

Les quelques résultats, consignés dans le tableau VI, démontrent que cette erreur est très sensible.

Certes, en principe elle pourrait être atténuée par l'utilisation d'une concentration d'acide chlorhydrique inférieure à 4 g par litre. Or, selon les données des études précédentes, ce taux présente un optimum dans les conditions du mode opératoire du microdosage en question,

Afin d'obtenir l'identité des conditions de passage du gaz carbonique, l'emploi d'un petit manomètre au mercure, ou à l'eau pour augmenter l'amplitude de dénivellation, est très commode surtout si on utilise le gazomètre de Regnault, en maintenant, bien entendu, la pression hydrostatique constante. Le manomètre est branché en dérivation à côté du tube d'amenée du gaz dans le liquide réactionnel.

TABLEAU VI
Effet de la présence du gaz carbonique.

	Quantité de Fer en mg			Erreur relative p. cent
	Mise en œuvre	Trouvée		
		Dans chaque essai	Moyenne	
En présence de CO ²	0,0409	0,0385	0,0395	— 3,4
		0,0405		
En présence d'air	0,0819	0,0458	0,0469	+ 14,7
		0,0480		
En présence de CO ²		0,0810	0,0810	— 1,1
		0,0810		
En présence d'air		0,0938	0,09295	+ 13,5
		0,0921		

Les essais comparatifs n'ont pas relevé des différences en fonction de la grandeur de dénivellation, c'est-à-dire de la pression gazeuse, ou en fonction de la durée du passage du gaz carbonique, ce que démontrent les résultats suivants.

Prise d'essai — 0,1016 mgr de Fer.

A — Influence de la pression.

Dénivellation en mm de mercure	Fer trouvé en mg	Erreur relative p. cent
1	0,1033	+ 1,7
	0,1016	0
2	0,1050	+ 3,3
	0,1033	+ 1,7

*B — Influence de la durée de passage du gaz carbonique
(dénivellation constante de 1,5 mm Hg).*

Durée en minutes	Fer trouvé en mg	Erreur relative p. cent
5	0,0977	— 3,8
10	0,0994	— 2,2

Dans toutes les expériences, les essais à blanc n'ont pas accusé des différences en fonction des conditions variables, ce qui est important, étant donné leur influence sur les résultats du dosage. D'autre part, il est indispensable de remarquer que les essais au cours de titration ne peuvent être soumis à l'action du gaz carbonique puisque l'Iode, libéré à la suite d'introduction de l'iodure de Potassium, serait entraîné par le courant gazeux.

Influence de la quantité d'Iodure et de la durée de la réaction.

La quantité d'iodure de Potassium (1 g) et la durée de réaction (5 min.) ont été admises à la suite d'essais consignés dans le tableau VII.

La réaction de réduction est, dans ces conditions, suffisamment complète pour toute la gamme des quantités de Fer expérimentées. L'essai avec 0,8 mg de Fer n'a pas accusé après le titrage une recoloration du liquide au bout de 30 min., le récipient étant bouché. J'ai observé au bout de 10 min. après le titrage un jaunissement du liquide, disparu après l'addition de 0,005 cc de thiosulfate N/75.

Par l'emploi de 0,5 g d'iodure, pour une durée de réaction ne dépassant pas 5 minutes, il est possible également d'obtenir des résultats satisfaisants caractérisés par l'erreur négative pour les quantités de Fer supérieures à 0,1 mg. Les teneurs plus faibles sont dosées exactement et facilement dans ces conditions, ce qui permet de les utiliser pour les cas particulier.

Les grandes quantités d'iodure (3 g), employées pour le dosage des teneurs de Fer égales ou inférieures à 0,1 mg, favorisent les écarts sensibles entre les résultats obtenus et les valeurs théoriques. Ce fait s'explique par l'influence de la concentration d'iodure dans le liquide sur les conditions du virage.

Plus cette concentration est petite, plus l'observation du terme final du titrage est aisée.

TABLEAU VII
Influence de la quantité d'iodure et de la durée de réaction.

Quantité d'iodure en g	Durée de réaction min	Quantité de Fer en mg		Erreur relative p. cent	Observations
		Mise en œuvre	Trouvée en moyenne		
0,5	5	0,0614	0,0614	0	Thiosulfate N/150 Thiosulfate N/75
1	5		0,0620	+ 1,0	
—	5		0,0629	+ 2,4	
3	5		0,0652	+ 6,2	
1	5	0,102	0,108	+ 4,0	—
—	10		0,105	+ 3,0	—
3	5		0,115	+ 12,7	—
0,5	5	0,205	0,199	— 3,0	—
—	10		0,198	— 3,4	—
1	5		0,209	+ 2,1	—
—	10		0,210	+ 2,4	—
1,5	5		0,214	+ 4,4	—
3	5		0,214	+ 4,4	—
1	5	0,614	0,617	+ 0,5	—
3	5		0,614	0	—
0,5	5	0,921	0,890	— 3,3	—
—	5		0,891	— 3,3	—
1	5		0,892	— 3,1	—
—	5		0,894	— 3,0	—
—	10		0,899	— 2,4	—
1,5	5		0,899	— 2,4	—
2,0	5		0,890	— 3,4	—
3,0	5		0,889	— 3,5	—

Étude du virage d'empois d'amidon.

La difficulté, précédemment signalée, de saisir correctement le terme final du titrage est engendrée par les interférences, en présence d'amidon, entre l'iodure de Potassium et l'Iode, dont la concentration subit des variations décroissantes. En effet, la gamme des teintes (bleu, pourpre, rouge violacé, rose, jaune), observées lors de ces titrages, est une fonction de ces facteurs.

Cette succession de teintes du virage est observable pour les solutions contenant un gramme d'iodure de Potassium dans un volume de liquide de 15 cc (solution à 6,6 p. cent d'iodure de Potassium). Pour 0,5 gr d'iodure de Potassium (les solutions à 3,3 p. cent d'iodure) les couleurs violacées presque seules subsistent.

On admet actuellement que la coloration bleue d'amidon en présence d'Iode est due à un phénomène d'adsorption pure et simple (45). La quantité d'iode adsorbée est accrue par la présence dans le liquide d'iodures ou d'acide iodhydrique. Un grand excès d'iodure de Potassium n'a pas d'action sensible sur le degré d'ioduration des micelles d'amidon, mais il influe sur leur couleur.

D'après les travaux de Harrisson et de Berger et Field (46), l'addition de corps (iodures, bromures, sulfocyanures), abaissant la température de gonflement de l'amidon et par suite augmentant sa dispersion, fait passer sa couleur en présence d'amidon vers le violet et le rouge.

Par contre, les nitrates, les sulfates, réduisant la dispersion des micelles, maintiennent la teinte au bleu.

Dans le cas précis des titrages en question, le phénomène se complique du fait que les concentrations d'Iode vont en diminuant, toutes les autres conditions restant sans changement, ce qui provoque une suite de colorations variées.

En outre, par l'emploi d'un gramme d'iodure de Potassium dissous dans 18-19 cc de liquide, le virage s'effectue dans la bande de couleurs jaunes. Cette bande est d'autant plus large que la quantité d'iodure est plus élevée. Si pour 0,5 g d'iodure la transition entre les teintes violacées et l'incolore, légèrement jaunâtre, est rapide, elle est plus espacée pour 1 g de ce sel, le terme final du virage étant précédé d'une bande de couleurs oranges et jaunes, devenant beaucoup plus étendue pour les quantités de l'ordre de 3 g.

Or, comme on le sait, l'œil humain est plus sensible aux couleurs verte et bleue faible qu'aux couleurs jaune et rouge, la plus grande sensibilité correspondant à la radiation verte.

Quand on opère avec des liqueurs colorées en jaune, l'œil apprécie difficilement les faibles variations d'intensité.

Dans ces conditions, la difficulté d'observation du terme final du virage en question s'avère nécessairement plus considérable en fonction de l'abondance de teintes jaunes se succédant pendant le titrage d'autant plus que ce dernier s'arrête à l'incolore précédé d'une teinte jaunâtre très faible persistant un certain temps (30-90 secondes).

Korenman (47) a signalé également ces difficultés dans le travail paru en 1934 et consacré à la sensibilité de la réaction Iode-Amidon.

Il a observé, en présence d'une forte quantité d'iodure de Potassium, toute une série de coloration intermédiaires du rouge violet à l'incolore en passant par le brun violet et le jaune.

Dans ces conditions, le virage se fait lentement et il est peu net; par contre, avec de faibles concentrations en iodure, le virage du bleu à l'incolore se produit rapidement sans teinte intermédiaire.

Ces difficultés de l'observation du dosage final du dosage sont faciles, d'ailleurs, à constater dans les travaux de plusieurs chercheurs qui s'efforcent de les atténuer par des dilutions considérables du milieu avant les titrages, afin d'obtenir la concentration d'iodure aux environs de 3 p. cent.

Elle permet de situer le terme final dans la bande des teintes violacées sans, toutefois, obtenir un changement brusque de la coloration bleue à l'incolore.

Il y a lieu de remarquer en passant que dans les milieux très riches en acide chlorhydrique (0,5N—1N), le virage n'est pas facile à repérer.

Comme indicateur, l'empois d'amidon s'est révélé plus sensible par rapport aux autres réactifs de l'Iode.

En effet, si l'on compare les sensibilités de la couleur bleue obtenue avec l'empois d'amidon (0,2 p. cent), des solutions d'amidon soluble (1 p. cent) et le tétrachlorure de carbone, tous employés à raison de 5 cc par 100 cc de solution, on obtient les chiffres respectifs suivants.

en Iode : 10^{-5} N ; $5 \cdot 10^{-5}$ N et 10^{-5} N (48)

Il est à remarquer que les limites de sensibilité de la coloration bleue d'empois d'amidon, exprimée en -Iode, sont en fonction de la nature de l'acide employé :

pour l'acide chlorhydrique N — 10^{-5} N.

pour l'acide sulfurique N — 10^{-6} N.

En milieu très acide, la sensibilité décroît, mais beaucoup plus en milieu chlorhydrique qu'en milieu sulfurique ce qui s'explique par la formation de complexes de l'Iode avec les ions Cl^- . (49).

Quant à la coloration jaune d'Iode en solution aqueuse, elle est encore perceptible dans une solution $5 \cdot 10^{-5}$ N d'Iode.

Les solutions d'amidon soluble n'ont pas accusé dans les conditions du travail présent des virages nets par rapport à l'empois d'amidon.

D'autre part, l'emploi des dissolvants d'Iode tels que le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone, le benzène, ne s'est pas révélé efficace dans plusieurs essais.

Comme on le sait, la solution aqueuse d'iodure de Potassium dissout l'Iode en quantité d'autant plus grande que sa concentration est élevée. En raison de cette grande solubilité de l'Iode dans le liquide aqueux ioduré, les dissolvants organiques peuvent ne pas avoir la coloration sensible alors que la couche aqueuse est faiblement colorée en jaune.

Ce phénomène est observable dans les solutions contenant 6,6 p. cent d'iodure (1 g dans 15 cc de solution). Dans ces conditions, l'emploi de dissolvants d'Iode n'a pas été retenu.

Le microdosage de l'Iode en solution diluée en présence d'empois d'amidon par la liqueur de thiosulfate doit être, comme on le sait, sensibilisée par la présence d'iodure de Potassium en quantité suffisante. En effet, la formation de la coloration bleue de l'indicateur dépend, non seulement de la présence de l'iodure, mais à un très haut degré de sa concentration. Quand on opère avec les liqueurs d'iode d'au moins N/10, il se produit généralement assez d'iode dans la réaction pour qu'on ne soit pas obligé d'en ajouter, mais lorsqu'on se sert d'une solution d'Iode très étendue, il faut ajouter un excès d'iodure. A cet effet, Treadwell (50) préconisait pour les solutions N/100 d'iode l'addition d'un gramme de ce sel pour un volume de 50 cc à 150 cc. Il est à remarquer que cette solution centinormale ne contenait que la quantité d'iodure nécessaire à sa préparation (100 cc de solution N/10 contenant 2,5 g d'iodure, dilués à 1 litre).

Renaudin et Mme Renaudin (op. cit) indiquent dans leur travail que le titrage par le thiosulfate N/100 d'une solution d'Iode d'une même normalité, préparée suivant les prescriptions de P. Fleury (51) c'est-à-dire contenant 25 g d'iodure par litre, fournit des résultats exacts. Cette quantité de sel paraît très élevée ce que démontrent, d'ailleurs, les essais effectués par les auteurs cités sur les solutions d'Iode très diluées. On les obtenait par dilution de 2 cc de solution N/100 mentionnée ci-dessus avec 10,20 et 40 cc d'eau. La concentration d'Iode était très faible, de $1,65 \cdot 10^{-3}$ N à $4-7 \cdot 10^{-4}$ N. Néanmoins, ces solutions peuvent être titrées exactement à 0,5 % près, à la seule condition que la concentration totale d'iodure de Potassium soit supérieure à 1 p. cent. Comme on le voit, on est loin de la concentration de 2,5 p. cent indiquée plus haut.

Tous les titrages iodométriques du Fer dans le cadre du présent travail comportaient l'addition pour un volume de 15-18 cc d'un g d'iodure, quantité nécessaire pour la réaction de la réduction de chlorure ferrique; dans ces conditions, les solutions expérimentées étaient très largement sensibilisées.

L'emploi des indicateurs autres que l'empois d'amidon.

Parmi les différents indicateurs d'Iode (voir la bibliographie complète dans *Kolthoff, Volumetric Analysis*, New-York) deux ont été expérimentés, à savoir, le bleu méthylène, dont l'emploi a été mis au point par G. Gauthier (52), et l'alfanaphtoflavone. Une étude préliminaire a démontré que ni l'un ni l'autre ne conviennent pour la concentration saline et acide des solutions employées, soit pour l'étalonnage des liqueurs de titration, soit pour le titrage iodométrique du Fer. Ces indicateurs précipitent plus ou moins facilement dans les liquides expérimentés. Le bleu de méthylène possède, en outre, l'inconvénient de présenter une avance dans le virage.

Un nouvel indicateur iodométrique a été proposé par S. Peat, E. Bourne et R. Thrower (53) sous la nomination amidon-glycolate de Sodium, dans lequel le rapport d'acide glycolique au glucose est de 1 : 10. Ce composé dont le mode de préparation est indiqué par les auteurs, donne à froid des solutions aqueuses, claires et très stables pendant des mois, ne formant pas avec l'Iode un complexe insoluble

dans l'eau, il peut être ajouté à n'importe quel moment du titrage son point de virage est net et n'accuse pas la dérive du virage final (The drift of end point) en solution diluée.

En raison des circonstances d'ordre matériel, je n'ai pu procéder ni à la préparation du produit ni à son expérimentation.

L'exactitude de la technique.

L'exactitude des résultats fournis par la technique adoptée dépend de plusieurs facteurs qui peuvent être classés en deux groupes.

Les conditions, suivant lesquelles s'effectuent toutes les manipulations précédant le titrage proprement dit, déterminent leur part d'erreur consécutive à une perte, ou à un apport occasionnel de l'élément à doser.

Le mode opératoire proposé réduit considérablement l'effet d'addition fortuite surtout si l'on a soin d'opérer à l'abri des poussières et avec l'appareillage (supports, pinces, etc...) confectionné en matériaux non ferreux. La suppression des filtres en papier, contenant toujours des traces de Fer, élimine d'emblée une autre cause d'erreur par excès.

D'autre part, les pertes liées aux opérations de précipitation, de filtration et de lavage constituent une cause d'erreur par défaut. Dans le présent travail elles sont ramenées au minimum si l'on tient compte de toutes les recommandations.

Le deuxième groupe d'erreurs est constitué par les imperfections du dosage iodométrique lui-même. Leur origine réside dans les particularités du virage et dans l'emploi des solutions de titrage dont le choix de concentration est subordonné aux teneurs du Fer à déterminer.

Le mode opératoire décrit utilise la pratique préconisée par Wallgren, à savoir, l'emploi de solutions de thiosulfate de forces différentes avec la seule modification que les concentrations soient beaucoup plus fortes (N/75 et N/150).

Dans ces conditions, les limites d'utilisation de chaque solution sont en fonction de leur sensibilité. En effet, une goutte de 1/200 cc en excès ou à défaut d'une solution N/75, équivalant à 0,004 mg de Fer, est susceptible d'engendrer une erreur relative assez sensible de 7 p. cent environ sur une prise de 0,06 mg de Fer. En conséquence, cette solution ne convient que pour les dosages des quantités de Fer supérieures à 0,1 mg, tandis que celle de N/150 aux concentrations plus faibles, d'ailleurs sans dépasser la limite inférieure de 0,04 mg. L'emploi des solutions plus diluées ne présente que peu d'avantages. D'une façon générale, il est préférable plutôt d'augmenter la précision de la mesure des volumes. Théoriquement, l'erreur relative minima éventuelle du dosage iodométrique en question varierait entre ± 5 et ± 2 p. cent pour les teneurs de 0,04 mg à 0,1 mg de Fer et de ± 4 et $\pm 0,4$ p. cent pour les quantités comprises entre 0,1 mg et 1 mg.

En réalité, ces erreurs peuvent être plus élevées à cause des imperfections inévitables des manipulations et des conditions du virage.

L'expérience confirme ces précisions sauf en ce qui concerne les teneurs de Fer supérieures à 0,6 mg pour lesquelles l'erreur relative

constante, par défaut, d'environ 3 p. cent a été observée. Ce fait s'expliquerait par une légère insuffisance d'acidité du milieu réactionnel. D'ailleurs, il ne présente pas une grande importance puisque l'erreur relative moyenne reste en valeur absolue sans changement.

Pratiquement, cela veut dire qu'en général, la technique proposée n'est pas entâchée, outre mesure, d'erreurs dues aux manipulations précédant le dosage et que, d'autre part, la réaction de réduction est quantitative.

Ces constatations se vérifient facilement d'une autre manière, à savoir par la proportionnalité suffisante constatée entre les quantités de Fer mises en œuvre et les volumes correspondants utilisés de solution de thiosulfate.

Le tableau VIII rassemble ces observations en mettant en relief les valeurs des erreurs relatives individuelles et moyennes de quelques résultats du dosage.

Les volumes de thiosulfate N/150 ou N/75, consommés pendant les titrages, sont exprimés en volumes de solution centinormale.

TABLEAU VIII

Fer mis en œuvre en mg	Données numériques concernant les essais individuels			Valeurs moyennes obtenues		
	Thiosulfate N/100 cc	Fer trouvé en mg	Erreur relative p. cent	Thiosulfate N/100 cc	Fer trouvé en mg	Erreur relative p. cent
0,0408	0,075	0,0418	+ 2,4	0,073	0,0410	+ 0,5
—	0,072	0,0402	— 1,5			
—	0,078	0,0438	+ 7,3	0,076	0,0428	+ 4,8
—	0,075	0,0418	+ 2,4			
0,051	0,089	0,0497	— 2,5	0,087	0,0484	— 4,9
—	0,0845	0,0472	— 7,4			
—	0,089	0,0497	— 2,5	0,086	0,0483	— 5,2
—	0,084	0,0469	— 8,0			
0,0512	0,0925	0,0516	+ 0,8	0,0925	0,0516	+ 0,8
—	0,0925	0,0516	+ 0,8			
0,0612	0,102	0,0572	— 6,5	0,104	0,0582	— 4,9
—	0,106	0,0592	— 3,3			
0,0614	0,116	0,0648	+ 5,5	0,114	0,0639	+ 4,1
—	0,113	0,0631	+ 2,8			
0,0816	0,15	0,0834	+ 2,2	0,15	0,0834	+ 2,2
—	0,15	0,0834	+ 2,2			
—	0,143	0,0798	— 2,2	0,145	0,0809	— 0,8
—	0,147	0,0821	+ 0,6			
0,102	0,184	0,1027	+ 0,5	0,177	0,0991	— 2,9
—	0,171	0,0955	— 6,3			
0,204	0,37	0,207	+ 1,4	0,37	0,207	+ 1,4
—	0,37	0,207	+ 1,4			
0,306	0,54	0,301	— 1,5	0,54	0,301	— 1,6
—	0,54	0,301	— 1,6			
0,510	0,88	0,491	— 3,7	0,89	0,497	— 2,5
—	0,90	0,503	— 1,4			
0,918	1,6	0,893	— 2,7	1,6	0,892	— 2,80
—	1,595	0,891	— 2,9			

VI. — CONCLUSIONS.

Il ressort des chiffres produits que le microdosage du Fer proposé, suivant la méthode iodométrique de Mohr-Braun, est suffisamment exacte. En effet, elle permet de doser le Fer à partir de 0,04 mg de Fer, chiffre considéré comme la limite inférieure d'appréciation quantitative de la méthode, avec l'erreur relative moyenne de 3 à 5 p. pour cent.

Ces teneurs étant contenues dans un volume de 20 cc, le dosage s'applique aux liquides renfermant de 2 à 50 mg de Fer par litre.

Sa grande simplicité, sa rapidité suffisante ainsi que l'emploi restreint des réactifs et du matériel lui confèrent un avantage indiscutable sur d'autres méthodes.

Les manipulations sont effectuées dans le même récipient avec l'utilisation des filtres plongeurs à plaque en verre fritté évitant ainsi une perte ou toute addition occasionnelle du Fer. En outre, la technique proposée permet d'obtenir de bons résultats même si on ne possède pas des récipients bouchés à l'émeri.

L'application du microdosage proposé aux milieux complexes tels que les produits de fermentation, contenant des éléments gênants le dosage iodométrique du Fer, est exposé dans la deuxième partie de ce travail.

DEUXIÈME PARTIE

MICRODOSAGE IODOMÉTRIQUE DU FER DANS LES VINS ET LES JUS DE RAISIN

I. — INTRODUCTION.

Ainsi qu'il a été montré précédemment, le microdosage de Fer, d'après la méthode iodométrique, possède de multiples avantages par comparaison avec d'autres méthodes.

Les recherches ultérieures se rapportant à l'application de la technique décrite aux milieux complexes organiques, relativement pauvres en Fer et en éléments gênants son dosage, a pour but de faire ressortir plus amplement ces avantages.

Ce sont des produits fermentés ou fermentescibles, tels que les vins et les jus de raisin, qui ont servi à mon expérimentation, uniquement, en raison de l'intérêt que ces produits représentent pour l'activité de notre établissement ; cependant, la technique proposée, étant, d'ailleurs, d'une portée générale, peut être appliquée à d'autres substances.

Comme on le sait, les teneurs en Fer contenues dans les vins et les jus sont en général de l'ordre de 5 à 10 mg de Fer par litre ; dans certains cas elles peuvent atteindre 25-30 mg avec un effet préjudiciable, connu sous le nom de « casse ferrique ». Néanmoins, les vins peuvent parfois contenir jusqu'à 40 mg et davantage sans subir ce phénomène.

En raison de la complexité du milieu, le dosage direct exact du Fer n'est point possible ; cette circonstance oblige de s'adresser aux solutions acides des cendres obtenues à partir des substances en question. Leur composition est de beaucoup moins complexe puisque ses éléments constitutifs sont de nature uniquement minérale. En effet, on se trouve finalement en présence des ions de métaux alcalins (Potassium, Sodium), alcalino-terreux (Calcium-Magnésium) de Cuivre, de Manganèse, d'Aluminium, d'Arsenic et des ions des acides sulfurique, chlorhydrique et phosphorique. En outre, les ions de Plomb, de Cobalt, de Nickel et d'Étain peuvent éventuellement faire leur apparition en petite quantité à titre d'impuretés de provenance extérieure.

Dans ces conditions, la séparation du Fer exige des méthodes susceptibles d'éliminer d'emblée tous les ions sans exception.

Or, les procédés connus ne sont pas toujours de nature à satisfaire cette condition, surtout dans le cas où le dosage lui-même est pratiqué par la méthode iodométrique.

II. — DIFFÉRENTES MÉTHODES DE SÉPARATION DU FER DANS LES SUBSTANCES BIOLOGIQUES.

La séparation du Fer dans les substances biologiques en vue de son microdosage suivant les méthodes de nature différente (gravimétrie, colorimétrie, volumétrie), a fait l'objet de plusieurs publications.

En 1897, Jolles (54) a publié, en se basant sur les travaux de Von Knorre (55), la technique de séparation du Fer dans l'urine à l'aide de nitrosobétanaphтол. Les cendres, obtenues à partir de 500 cc de ce liquide et contenant 2-5 mg de Fer, sont traitées à chaud, après leur solubilisation dans un peu d'acide chlorhydrique concentré et après une filtration, par une solution du réactif précipitant, jusqu'à la cessation de précipitation. Le résidu filtré est lavé avec de l'acide acétique à 50 p. cent. D'après l'auteur, les précipités de ferrinitrosobétanaphтол obtenus sont purs et ne contiennent pas d'acide phosphorique, malgré sa teneur élevée contenue dans l'urine (jusqu'à 3,4 g par litre). Malgré son intérêt évident, cette méthode n'a pas retenu l'attention des analystes et de ce fait son application au microdosage du Fer a été retardée.

En 1907, B. Moreau, A. Morel et Cl. Gauthier (56) ont utilisé la technique de Jolles pour la séparation du Fer dans les tissus et les liquides biologiques. Leurs cendres sont traitées par l'acide chlorhydrique; la solution obtenue est neutralisée par l'ammoniaque, puis réacidulée par l'acide acétique jusqu'à la redissolution des flocons ferrugineux. Après addition de la quantité nécessaire de nitrosobétanaphтол (1 g dissous dans 100 cc d'acide acétique à 50 p. cent) en raison de 10 mg par 0,1 mg de Fer, on attend 12 heures. Le précipité filtré, lavé et séché à 105° C jusqu'au poids constant et pesé; de son poids on déduit la teneur en Fer.

Une autre semi-microméthode, proposée en 1902 par Neumann (57), basée sur la précipitation du Fer en solution sulfurique à l'aide de l'hydroxyde d'Ammonium en présence du sulfate de Zinc et de phosphate de Sodium, a été critiquée comme peu satisfaisante au point de vue quantitatif à la suite d'une séparation incomplète du Fer et de l'interférence de l'acide phosphorique (58).

La tentative de son adaptation au microdosage due à Donath (59) n'a pas été plus heureuse.

En 1922, Kugelmass (60) a préconisé la séparation du Fer à l'état de sulfure en présence de sulfure de Cadmium afin d'éviter la formation de solutions colloïdales de Fer.

Un peu plus tard, Lintzel (61) a utilisé la précipitation du Fer avec le sulfure d'Ammonium en milieu neutre. D'une part, le précipité n'est jamais pur; d'autre part, la formation des solutions colloïdales est toujours à craindre dans ces conditions.

En effet, Fontès et Thivolle (62) ont démontré que le rendement de la précipitation du Fer à l'état de sulfure, même en présence de substances coagulantes, n'est que de 85 à 90 p. cent du Fer mis en œuvre. Parallèlement, la défectuosité de la méthode colorimétrique au sulfo-cyanure a été mise en évidence d'une manière nette par l'impossibilité de doser, par ce moyen, le Fer avec précision, l'erreur étant de l'ordre de 10 à 15 %.

Les auteurs cités ont appliqué la méthode de Ilinski et Knorre

(63), comprenant, pour la séparation du Fer en présence d'Aluminium, l'emploi de nitrosobétanaphтол, après l'avoir légèrement modifiée pour le microdosage.

D'après ce procédé, la séparation du Fer avec les alcalino-terreux peut se faire aisément; quelques métaux lourds et, en particulier, le Cobalt et Cuivre sont précipités par le nitrosobétanaphтол. Le seul milieu gênant pour la précipitation du Fer est le milieu phosphorique.

En précipitant cet élément sous forme de ferrinitrosobétanaphтол, on peut tolérer 10 mg d'acide phosphorique pour un mg de Fer à condition de précipiter en milieu très acide.

En 1924, Fontès et Thivolles (64) ont proposé un autre procédé permettant, d'après la définition des auteurs, le dosage du Fer « en présence de tous les corps à l'exception du Cuivre et du Nickel et du Cobalt et notamment en présence des quantités d'acide phosphorique 1.000 à 5.000 fois supérieures aux quantités de Fer mises en œuvre ».

Ces résultats sont obtenus par la précipitation du Fer sous forme de ferrinitrosobétanaphтол en milieu fortement réducteur, formé par l'emploi d'hydrosulfite de Sodium. Malheureusement, ce réactif n'est jamais pur et contient des traces de Fer.

En outre, pour les deux techniques, le problème de la séparation du Cuivre et de Cobalt précipités avec le Fer n'est pas résolu.

En 1926, Elvehjem et Hart (65) ont mis au point la méthode d'élimination de l'acide phosphorique avec le molybdate d'Ammonium; la solution obtenue contient l'excès du réactif, du Fer, du Calcium et du Magnésium; elle est traitée par l'hydroxyde de Potassium, ce qui donne lieu à la formation de molybdate de Potassium soluble et d'un précipité composé des hydroxydes de Fer, de Calcium et de Magnésium.

Si pour le dosage colorimétrique du Fer, employé, d'ailleurs, par les auteurs, la présence des métaux alcalino-ferreux est sans influence, par contre, ce n'est pas le cas pour la méthode iodométrique qui exige leur séparation complète.

Le problème de l'élimination de Calcium et de Magnésium en présence du Fer a été étudié par Toporescu (66) qui a mis en évidence l'entraînement de ces deux éléments par les précipités d'oxyde ferrique obtenus au moyen de l'ammoniaque.

Il est à noter en passant que Elvehjem et Hart insistent sur la nécessité d'éliminer l'acide phosphorique afin d'éviter l'affaiblissement de l'intensité de la couleur de sulfocyanate de Fer.

Svedenius (67) a signalé, en 1929, la possibilité de précipiter le Fer avec du nitrosobétanaphтол, même en présence d'une acidité très élevée qui est nécessaire pour maintenir les phosphates de Fer, de Calcium et de Magnésium en solution.

Pour obtenir un bon résultat, il est indispensable, d'après ce savant, d'ajouter 2 cc de réactif par fractions successives de 0,5 cc toutes les 7-8 heures. De ce fait, le temps nécessaire pour la précipitation est très long, atteignant au total 40 heures.

La technique de Wallgren (68) publiée en 1931 se rapproche à la fois de celles de Fontès-Thivolles et de Svedenius. Le nitrosobétanaphтол, employé à raison de 2 cc, est ajouté en deux fois à intervalle de 2 heures ce qui porte le temps nécessaire pour la précipitation à 4 heures.

Suivant l'auteur, ce procédé permet le dosage du Fer, même en présence de 10 g de phosphate de Sodium dans une prise d'essai.

Étant donné que la solution de thiosulfate, employée pour le dosage iodométrique du Fer, est étalonnée par rapport à une solution de chlorure ferrique de concentration connue, ayant, en outre, la même teneur en Fer que l'essai principal et subissant les mêmes opérations que ce dernier, les erreurs dues à une précipitation incomplète du Fer, à la présence de traces de Fer dans les solutions employées et dans les filtres de papier sont éliminées.

La technique donne des résultats relatifs, mais exacts puisque l'essai à blanc est exécuté sur une quantité de Fer pur exactement connue. On ne serait point en mesure de soutenir que la précipitation du Fer dans ces essais comparatifs est complète si l'on tient compte des travaux de Fontès et Thivolle, mentionnés plus haut.

La technique de Wallgren est longue et compliquée en raison de l'obligation de confectionner une série de solutions étalons ferriques; en outre, elle ne tient pas également compte de la présence de Cobalt et surtout de Cuivre, précipités avec le Fer par le nitrosobétanaphthol.

Or, le Cuivre influe directement sur le dosage du Fer, non seulement par l'iodométrie, mais également par la molybdomanganimétrie et même par la colorimétrie au sulfocyanure.

Dans ces conditions, j'ai été amené à étudier la possibilité de séparer le Cuivre et éventuellement le Cobalt, afin d'obtenir le Fer exempt de ces éléments.

III. — ÉTUDE DE LA SÉPARATION DU FER EN PRÉSENCE DE CUIVRE ET DE COBALT AU MOYEN DE L'AMMONIAQUE ET DE SELS D'AMMONIUM.

A. — Bibliographie des travaux antérieurs.

D'après la technique du microdosage iodométrique du Fer qui a été étudiée précédemment, le chlorure ferrique, destiné à la réaction, est formé à partir de l'hydroxyde ferrique précipité par l'hydroxyde d'Ammonium en présence du cation NH_4^+ .

La solution du problème posé, séparation du Fer en présence du Cuivre, semblait *a priori* possible dans le cadre de ce procédé par l'emploi judicieux des réactifs, malgré que la littérature scientifique, concernant ce sujet, donne des conclusions contradictoires quant à l'efficacité d'une telle technique.

La méthode au zincate de Calcium de Bertrand et de Javillier (69), publiée en 1907, se rapporte à la séparation quantitative des traces de Fer, Cuivre, Zinc, Nickel, Cobalt; elle emploie tout simplement l'action de l'ammoniaque sur les cendres solubilisées par l'acide chlorhydrique; le Cuivre, le Zinc, le Nickel et le Cobalt restent dissous à l'état de complexes (70).

De même, Callan et Anderson (71) séparent quantitativement le Fer en présence de Cuivre sous forme d'hydroxyde par l'ammoniaque.

Elvehjem et Lindow (72) séparent le Cuivre du Fer en le précipitant sous forme de sulfure.

Haddock et Evers (73) ont contesté les conclusions des deux derniers travaux ; il ressort de leurs expériences que la séparation du Cuivre sous forme de sulfure n'est pas complète et que la précipitation du Fer sous forme d'hydroxyde par l'ammoniaque, à partir des solutions de chlorure ferrique, entraîne le Cuivre.

Les résultats suivants illustrent les conclusions des auteurs :

Fer en mg Mis en œuvre	Cuivre en mg	
	Mis en œuvre	Entraîné
205	0,022	0,014
124	0,055	0,050

En ce qui concerne la séparation du Fer et du Cuivre par l'ammoniaque, Toporescu (74) a trouvé qu'il est impossible d'éviter l'entraînement d'ion de Cuivre par l'hydroxyde de Fer, même après la reprécipitation de ce dernier en présence de nitrate d'Ammonium.

Une étude plus récente, effectuée par Hamence (75) sur les conditions de la séparation en question, précise par contre que si des sels d'Ammonium et l'ammoniaque sont présents en quantité suffisante, l'entraînement du Cuivre par l'hydrate ferrique ne se produit plus.

Plusieurs facteurs interviennent dans cette réaction, à savoir, la concentration de l'hydroxyde d'Ammonium, la température et la présence des sels.

Toporescu (op. cit) Geloso et Levy (76), Levy (77) ont mis en évidence l'influence de l'hydroxyde d'Ammonium en excès sur l'entraînement du Cuivre caractérisée par la diminution de son taux et par la stabilisation du complexe de Cuivre.

Hamence démontre, à son tour, que cette concentration a une grande influence sur la vitesse de la coagulation de l'hydroxyde de Fer ; cette dernière est d'autant plus rapide que la concentration en ammoniaque est plus élevée.

D'autre part, l'élévation de la température détermine la perte de ce réactif et par voie de conséquence l'augmentation de l'entraînement.

Le temps influe peu sur l'équilibre obtenu après la coagulation de l'hydroxyde ferrique.

Quant à l'influence des différents sels sur l'entraînement du Cuivre par l'hydroxyde ferrique, elle joue un rôle très important : les meilleurs résultats ont été obtenus par le chlorure et surtout par le sulfate d'Ammonium. Hamence a constaté qu'en présence de 1,7 mg environ de Fer et de 0,2 mg de Cuivre, de 5 cc d'ammoniaque 5.83 M, contenus dans un volume final de 35 cc, un gramme de sulfate d'Ammonium ramène l'entraînement à une valeur nulle.

Les résultats étant concluants pour un seul rapport Fe/Cu, il devenait intéressant d'étendre les études amorcées à d'autres rapports et surtout aux cas où la teneur en Cuivre dépasse celle du Fer.

D'autre part, à la suite des travaux de Joung et Hall (78) qui ont constaté que l'hydroxyde ferrique, précipité par l'ammoniaque, entraîne des quantités notables de Cobalt, présent en teneur élevée, il fallait en même temps voir l'incidence de cet élément sur la séparation du Fer et du Cuivre.

TABLEAU IX

Fer mg mis en œuvre	Cuivre mg ajouté	Grammes de sulfate d'Ammonium						Grammes de chlorure d'Ammonium			
		0,5			1			0,5		2	
		Fer mg trouvé	Erreur relative p. cent	Erreur relative p. cent	Fer mg trouvé	Erreur relative p. cent	Erreur relative p. cent	Fer mg trouvé	Erreur relative p. cent	Fer mg trouvé	Erreur relative p. cent
0,0409	0,1	0,0390 0,0408	- 4,6 - 0,2	+ 2,4 - 6,6	0,0419 0,0382						
0,0512	0,1	0,0525	+ 2,5								
—	0,5	0,0556 0,0536	+ 8,6 + 4,7	+ 4,7 + 1,2	0,0536 0,0518				+ 2,7 + 2,7		
—	0,5	0,0536 0,0518	+ 4,7 + 1,2	+ 1,2 + 1,2	0,0518 0,0518				+ 4,7		
—	0,5			+ 4,7	0,0536	+ 4,7	+ 1,2	0,0518 0,0536		0,0518 0,0518	+ 1,2 + 1,2
—	0,5			+ 4,7 + 1,2	0,0536 0,0518						
0,0614	0,1	0,0603 0,0625	- 1,8 + 1,8	- 3,6 - 3,6	0,0592 0,0592						
0,0819	0,1	0,0786 0,0819	- 4,0 0	- 3,3 + 0,8	0,0792 0,0826				- 1,1 - 1,1		
—	0,1								0 - 4		
0,102	0,1			- 2,5 - 1,0	0,0994 0,101				+ 2,9		
0,918	0,5	0,885 0,882	- 3,6 - 3,9	- 2,7 - 3,3	0,893 0,888			0,885 0,885			

TABLEAU X

Fer mis en œuvre mg	Sans addition de cuivre				+ 1 mg de cuivre				+ 2 mg de cuivre			
	Fer trouvé mg				Fer trouvé mg				Fer trouvé mg			
	Dans chaque essai	Erreur relative p. cent	En moyenne	Erreur relative moyenne p. cent	Dans chaque essai	Erreur relative p. cent	En moyenne	Erreur relative moyenne p. cent	Dans chaque essai	Erreur relative p. cent	En moyenne	Erreur relative moyenne p. cent
0,0408	0,0438 0,0402	+ 7,3 — 1,5	0,0420	+ 2,9	0,0419 0,0419	+ 2,7 + 2,7	0,0419	+ 2,7				
0,0510	0,0497 0,0472	— 2,5 — 7,4	0,0484	— 5	0,0514 0,0514	+ 0,8 + 0,8	0,054	+ 0,8				
0,0612	0,0648 0,0631	+ 5,9 + 3,1	0,0639	+ 4,4	0,0609 0,0609	— 0,5 — 0,5	0,0609	— 0,5	0,0592 0,631	— 3,3 + 3,1	0,0611	— 0,1
—	0,0631 0,0592	+ 3,1 — 3,3	0,0611	— 0,1					0,0631 0,0609	+ 3,1 — 0,5	0,0620	+ 1,3
0,0816	0,0798 0,0821	— 2,2 + 0,6	0,0809	— 0,8	0,0821	+ 0,6	0,0821	+ 0,6				
0,102	0,105 0,109	+ 2,9 + 6,8	0,107	+ 3,9					0,109 0,105	+ 6,8 + 2,9	0,107	+ 4,9
0,204	0,207 0,207	+ 1,5 + 1,5	0,207	+ 1,5	0,207 0,203	+ 1,5 — 0,5		— 0,5	0,203	— 0,5	0,203	— 0,5
0,306	0,301 0,293	— 1,6 — 4,2	0,297	— 2,9	0,304 0,304	— 0,6 — 0,6	0,304	— 0,6				
—	0,301 0,301	— 1,6 — 1,6	0,301	— 1,6								
0,510	0,491 0,503	— 3,7 — 1,4	0,487	— 2,5	0,508 0,503	— 0,4 — 1,4	0,505	— 0,9				
0,918	0,893 0,891	— 2,7 — 2,9	0,892	— 2,8	0,891 0,891	— 2,9 — 2,9	0,891	— 2,9	0,893 0,893	— 2,7 — 2,7	0,839	— 2,7

B — Recherches personnelles

a) **Technique utilisée.** — En partant des solutions étalonnées de chlorure ferrique, additionnées de sulfate de Cuivre ou de sulfate de Cuivre et de nitrate de Cobalt en quantité variable, plusieurs séries de détermination iodométrique du Fer ont été effectuées.

A cet effet, la prise d'essai de 20 cc, acidulée par 2,0-2,5 cc d'acide chlorhydrique dilué (une partie d'acide pour deux parties d'eau en volume), oxydée par deux gouttes d'eau oxygénée concentrée et portée juste à l'ébullition, recevait, avant toute addition de l'hydroxyde d'Ammonium, une quantité déterminée de sulfate d'Ammonium ou de chlorure d'Ammonium sous forme de solution.

La coagulation, la filtration et le titrage iodométrique s'effectuaient suivant le processus opératoire précédemment indiqué (p. 21).

b) **Résultats obtenus.** — Les résultats obtenus en fonction des quantités croissantes de sels ammoniacaux indiqués sont consignés dans le tableau IX.

Ces essais préliminaires démontrent qu'il n'y a aucun intérêt pratique à augmenter la quantité de sulfate au delà d'un gramme et que 0,5-1,0 g de ce sel ou de chlorure semble être très largement suffisant, sans doute, en raison de la forte acidification du milieu, favorisant la formation ultérieure du chlorure d'ammonium.

En effet, une expérience effectuée sans addition aucune d'un de ces sels, laisse supposer que la concentration saline finale (700 mg de chlorure d'Ammonium) d'un essai est déjà favorable par elle-même à la séparation cherchée.

Fer en mg		Erreur relative p. cent
Mis en œuvre	Trouvé	
0,306	0,301	— 1,6
+ 0,5 mg Cuivre	0,304	— 0,6

Une quantité de sulfate égale à un gramme a été jugée comme indispensable pour la bonne marche de séparation des différents teneurs du Fer et du Cuivre s'étalant de 0,04 mg à 1 mg pour le premier et de 0.1 mg à 2 mg pour le deuxième.

Le Tableau X résume les données numériques d'une série principale d'expériences.

Malgré les quantités relativement considérables de Cuivre, les résultats du dosage et, par conséquent, la séparation du Fer sont satisfaisants, ce qui démontre l'efficacité du procédé pour éliminer le Cuivre gênant.

D'autre part, il a été facile d'établir dans les conditions du mode opératoire expérimenté que l'élimination des traces de Cobalt est également complète.

En effet, comme on le sait, l'hydroxyde d'Ammonium ne précipite pas cet élément dans des solutions qui renferment beaucoup de cation NH_4^+ , en raison de la formation de cation cobaltiammoniaque stable et soluble.

Voici, à titre d'exemple, quelques uns des principaux résultats enregistrés au cours de multiples essais (voir tableau XI).

TABLEAU XI

Fer mis en œuvre mg.	Sans addition de cuivre et de cobalt		+ 0,2 mg cuivre + 0,4 mg cobalt		+ 0,5 mg cuivre + 0,5 mg cobalt	
	Fer trouvé	Erreur relative p. cent	Fer trouvé	Erreur relative p. cent	Fer trouvé	Erreur relative p. cent
0,0409	0,0419 0,0441	+ 2,5 + 5,4	0,0441 0,0419	+ 5,4 + 2,5		
0,0512	0,0516 0,0516	+ 0,8 + 0,8	0,0536 0,0516 0,0536 0,0536 0,0553	+ 4,7 + 0,8 + 4,7 + 4,7 + 8,0	0,0518 0,0518 0,0536	+ 1,3 + 1,3 + 4,7
0,0614	0,0631 0,0631	+ 2,8 + 2,8	0,0592 0,0614 0,0592 0,0648 0,0631 0,0592	— 3,6 0 — 3,6 + 5,5 + 2,8 — 3,5	0,0631 0,0658 0,0631	+ 2,8 + 7,2 + 2,8
0,0819	0,0798 0,0821	— 2,6 + 0,3	0,0843 0,0804 0,0843 0,0843	+ 2,9 — 1,8 + 2,9 + 2,9	0,0826 0,0804 0,0843	+ 0,9 — 1,8 + 2,9

C. — Conclusion.

Les chiffres produits permettent de constater que le Fer, présent en quantités variant de 0,04 mg à 1 mg dans une prise d'essai, peut être séparé du Cuivre et du Cobalt, même si leurs teneurs sont comprises entre 0,1 mg et 2 mg pour le premier et jusqu'à 0,5 mg pour le second.

Ces données se rapportent aux prises d'essai de 20 cc ce qui donne par litre les concentrations suivantes : 5-100 mg pour le Cuivre et jusqu'à 25 mg pour le Cobalt.

Le problème expérimental posé, à savoir la séparation du Fer en présence de Cuivre et de Cobalt, peut être considéré comme résolu d'une façon acceptable.

De ce fait, les défauts des techniques employant, pour la séparation du Fer, du nitrosobétanaphтол se trouvent corrigés, puisque les éléments gênants mentionnés, même s'ils sont présents en très petite quantité, peuvent être séparés sans difficulté. Suivant ces techniques, ces éléments passent en solution avec le Fer. En général, on se contentait d'éluder ces inconvénients en admettant que de très petites traces de Cuivre sont sans influence sensible sur les résultats du microdosage du Fer. Or, ce n'est pas le cas, par exemple, entre autres méthodes, pour l'iodométrie.

IV. — ÉTUDE DE LA SÉPARATION DU FER AU MOYEN DU NITROSOBÉTANAPHTOL DANS LES MILIEUX CONTENANT L'ACIDE PHOSPHORIQUE SEUL OU ACCOMPAGNÉ D'AUTRES CONSTITUANTS MINÉRAUX.

A. — GÉNÉRALITÉS.

L'isolement quantitatif du Fer, contenu dans les cendres après la minéralisation des vins et des jus de raisin, pose deux conditions essentielles à toute technique de séparation, à savoir, d'une part, être sensible et, d'autre part, être plus ou moins spécifique.

La première détermine la valeur des prises d'essais qui doivent être aussi petites que possible, la deuxième, le nombre de séparations des éléments isolés en même temps que celui à doser.

La difficulté d'une telle séparation vient du fait que les très petites quantités de Fer sont mélangées à des quantités relativement élevées de substances salines diverses.

La composition saline quantitative des cendres en question s'établit comme suit en prenant les données analytiques maxima rapportées au litre de vin :

$$K = 1,4 \text{ g} : Al = 0,03 \text{ g}$$

$$Na = 0,23 \text{ g} : Mn = 0,002 \text{ g}$$

$$Ca = 0,2 \text{ g} : Cu = 0,005 \text{ g}$$

$$Mg = 0,7 \text{ g} : As = \text{en fraction de mg}$$

$$: Fe = 0,040 \text{ g}$$

$$SO^4 = 1,1 \text{ g}$$

$$Cl = 0,6 \text{ g}$$

$$PO^4 = 0,6 \text{ g} \text{ exprimés en } H^3PO^4 \text{ avec un grand maximum d'un gramme.}$$

Accidentellement peuvent être présents les ions de Co, Ni, Sn, Ba, Sr, NO^3 .

Pour pouvoir séparer le Fer présent en très petite quantité dans un milieu riche en d'autres éléments, il convient de s'adresser aux réactifs organiques. Ils permettent, dans la plupart des cas, de séparer sélectivement l'élément à doser dans un composé complexe, abondant et lourd, de sorte que, même s'il est en quantité très faible, la masse du précipité étant relativement très grande, il peut être dosé avec précision.

Parmi les réactifs permettant d'engager l'ion ferrique dans les complexes internes non ionisables, insolubles dans l'eau, on peut citer la 8-oxyquinoléine, le cupferron, le néocupferron et l'alfanitrosobétanaphthol. Ce sont les réactifs dont les propriétés correspondent aux particularités des recherches de ce travail.

La 8-oxyquinoléine forme des complexes de coordination insolubles avec de nombreux métaux et en particulier avec le Fer et le Cuivre (79).

Un travail important consacré à ce réactif, comprenant une étude succincte des travaux antérieurs ainsi que l'exposé de ces nouvelles applications, a été exécuté par M. Arnoux (80).

Le réactif précipite en milieu acide le Fer et le Cuivre, pour le premier la réaction doit être faite à chaud. La précipitation du complexe et son isolement ne sont pas aisés ; le mode opératoire varie suivant les teneurs en Fer ; c'est ainsi que pour les quantités de Fer supérieure à 0,5 mg l'emploi des filtres en papier est préférable aux micro-filtres à plaque en verre fritté.

Ces quelques inconvénients ne m'ont pas permis d'envisager l'application du réactif aux vins et aux jus de raisin.

Le cupferron (nitrosophénylhydroxylamine Ammonium) précipite en solution acide (pH inférieur à 1,8), les ions de Fer, de Cuivre, de Titane, de Molybdène, d'Étain, de Vanadium (79) ; son dérivé ferrique peut être isolé intégralement au microdosage, même en présence de quantités notables d'acide phosphorique (81).

Malgré ce fait important, son emploi présente plusieurs inconvénients, à savoir :

1) sa préparation est fort laborieuse et sa conservation à l'état solide ou en solution est précaire ;

2) ses complexes métalliques sont peu stables en présence d'acide, même à froid, ce qui exige leur filtration rapide ;

3) ce complexe ferrique prend facilement un aspect goudronneux.

Le néocupferron (nitrosonaphtylhydroxylamine Ammonium), proposé en 1939 par O. Baudisch et S. Holmes (82), est également d'une préparation compliquée et d'une conservation difficile. Il paraît être beaucoup plus sensible vis à vis du Fer, du Cuivre et les alcalinotereux.

Dans ces conditions, le choix du nitrosobétanaphtol comme réactif précipitant a été fait en raison de la facilité de sa préparation et de sa conservation.

La méthode au nitrosobétanaphtol convient parfaitement pour la séparation du Fer dans les solutions faisant l'objet de ce travail.

En effet, ce réactif précipite quantitativement, si l'on ajoute en excès à une solution neutre ou légèrement acide, des sels des métaux suivants : Cobalt, Cuivre, Fer, Palladium, partiellement, Étain, Argent, Chrome, Uranium, Bismuth. Par contre : Mercure, Zinc, Plomb, Cadmium, Arsenic, Antimoine, Aluminium, Béryllium, Manganèse, Nickel, Calcium, Magnésium, et les métaux alcalins restent en solution (79).

Du côté anion, c'est l'anion phosphorique qui est le plus gênant pour la séparation du Fer.

Comme réactif du Fer, le nitrosobétanaphtol est assez spécifique pour le cas qui nous intéresse, les vins et les jus de raisin, puisqu'il précipite seulement trois éléments : le Cobalt, le Cuivre, le Fer. Comme on le sait, la limite de la sensibilité du réactif vis-à-vis du Cobalt est de 0,00059 mg, contenus dans un cc qui correspond à 0,6 mg environ par litre (83).

Pour le Fer, on peut admettre, comme l'ont fait Fontès et Thivolle, la quantité de 0,1 mg dans une prise d'essai de 20 cc (5 mg par litre) comme quantité minima compatible avec une bonne séparation de l'élément. D'ailleurs, Ilinski et Von Knorre (84) indiquent que ce réactif peut déceler 3 mg de Fer dans 1 litre, c'est-à-dire 0,06 mg dans 20 cc.

Toutefois, il semblerait si l'on se rapporte au travail de Wallgren, qu'il soit possible d'abaisser cette limite à 0,05 mg.

L'introduction du réactif dans la pratique analytique est due à Ilinski et Von Knorre (op. cit.) (84). Ce dernier a augmenté le nombre de ses applications; dans un travail publié en 1904, il a donné un aperçu général sur son emploi (85).

Auparavant, Knorre (86) a souligné les difficultés de la séparation quantitative du Fer en présence d'acide phosphorique, sans, toutefois, réussir dans cette opération.

Comme on l'a vu, Jolles a été le premier à utiliser le réactif pour la séparation du Fer dans les milieux biologiques. Toutefois, son mode opératoire prévu pour le semi-microdosage, ne paraît pas être bien vérifié en fonction de l'incidence de différents facteurs intervenant dans la réaction.

L'emploi de nitrosobétanaphтол pour la séparation du Fer en vue de son microdosage ultérieur a été repris, comme on le sait, par Fontès et Thivolle; il a obtenu un développement dans les travaux, déjà cités précédemment, de Svedenius et Wallgren. Ces derniers ont précisé les modes opératoires, issus des modifications apportées à la technique de Fontès et de Thivolle comprenant la précipitation du Fer sous forme de ferrinitrosobétanaphтол. Cette technique permet de séparer le Fer en présence d'acide phosphorique à condition que le rapport $\frac{\text{Fe}}{\text{H}^3 \text{PO}_4}$

soit égal à 1/10. Or, Wallgren affirme que la séparation est parfaite même en présence de 7 g environ d'acide phosphorique pour la gamme des teneurs de Fer s'étalant entre 0,05 et 1 mg.

Dans ces conditions, il devenait intéressant de voir si le mode opératoire préconisé par Wallgren restait valable en supprimant la technique des dosages du Fer effectués par comparaison avec les solutions ferriques étalonnées.

Quant à la technique de Svedenius, elle comporte au point de vue pratique le défaut d'être longue puisque la précipitation du fer s'effectue au bout de presque deux jours (40 heures), dix fois plus longue que celle expérimentée par Wallgren. En outre, l'auteur ne précise pas la concentration maxima de l'acide phosphorique dans des solutions salines synthétiques employées pour les essais préliminaires.

B. — Facteurs intervenant dans la réaction de séparation.

Les essais effectués dans le cadre du présent travail sur les solutions ferriques pures, additionnées d'acide phosphorique, et sur les solutions des cendres artificielles du vin, ont été entreprises dans le but d'étudier, par le détail, la séparation du Fer à l'aide de nitrosobétanaphтол et d'en préciser les facteurs qui peuvent faire varier les résultats de l'opération. Ces facteurs sont les suivants :

- Acidité de la solution;
- Influence de l'acide phosphorique;
- Influence du temps de précipitation;

La réaction se faisant à froid (87) et à volume bien déterminé (20-25 cc), les incidences de la température et de la dilution ont été éliminées. D'une façon générale, il ne faut pas effectuer la séparation dans un trop grand volume, sinon elle serait amoindrie.

Les conditions de la réaction de précipitation ont une importance considérable.

Le ferrinitrosobétanaphtol est soluble dans l'excès des acides minéraux ; d'autre part, le phosphate ferrique exige pour sa solubilisation la quantité d'acide d'autant plus grande que sa teneur est plus élevée. Dans ces conditions, il est nécessaire de préciser entre quels pH il faut se placer pour obtenir un équilibre entre ces deux réactions opposées, satisfaisant aux exigences du dosage.

En tenant compte que la teneur maxima d'acide phosphorique dans les vins est un gramme par litre, soit 20 mg dans une prise d'essai de 20 cc, il importait, d'abord, de vérifier si cette quantité ne gêne pas la séparation du Fer et, ensuite, si elle peut être dépassée sans affecter l'efficacité du procédé.

L'étude de l'influence du temps de précipitation et de l'excès du réactif permettait de préciser les meilleures conditions de la réaction.

Il est évident que le problème de séparation du Fer exige avant tout de savoir le doser exactement. Cette possibilité a été offerte par la technique du microdosage iodométrique mise au point précédemment.

Après avoir examiné les différentes techniques de séparation proposées antérieurement et après avoir effectué un certain nombre d'essais préliminaires, un mode opératoire, exposé plus loin, a été établi et expérimenté.

Il comporte quelques particularités qui le distinguent d'autres techniques publiées antérieurement.

C. — Étude expérimentale.

a) **Description du mode opératoire utilisé.** — Les essais ont porté sur les quantités de Fer comprises entre 0,05 mg et 0,6 mg de Fer en présence de quantités variables d'acide phosphorique.

Les essais s'effectuent sur 20 cc de solutions pures de chlorure ferrique, préparées à partir d'une solution mère, élaborée et étalonnée suivant les indications précédemment données, ou bien sur 20 cc d'une solution de cendres artificielles du vin. Ces 20 cc de la prise d'essai sont placés dans un vase conique à précipiter de 50 cc en verre de Bohême ou de Pyrex (2C) ; ils sont additionnés ensuite d'une ou deux gouttes d'eau oxygénée à 110 vol. et, après attente de 10 minutes, portés à l'ébullition pour détruire l'excès d'eau oxygénée.

Après refroidissement, on ajoutait aux solutions expérimentées des quantités variables d'acide phosphorique sous forme d'une solution de phosphate d'Ammonium à 10 ou 40 g par 100 cc à l'aide d'une microburette ou d'une pipette jaugée à 1/100 cc, tandis que la prise d'essai de la solution des cendres, déjà chargée en acide phosphorique, ne recevait aucune addition.

Le volume réactionnel final de 20-22 cc était additionné de 10 gouttes d'une solution à 0,02 p. cent de bleu de bromophénol (tétrabromophénolsulfonaphtaléine) de marque R. A. L. Cet indicateur est beaucoup plus commode que le diméthylaminoazobenzol (jaune de beurre) habituellement préconisé et employé en solution fortement alcoolique.

En effet, on a constaté que ce dernier formait parfois de légers précipités persistant dans les solutions salines expérimentées, permettant ainsi par la suite la confusion avec le précipité des phosphates à dissoudre ultérieurement. Par contre, le bleu de bromophénol est hydrosoluble, tout en ayant presque les mêmes limites de virage :

Jaune à pH 3,0

Bleu à pH 4,6.

Après l'addition de l'indicateur, on ajoutait de l'ammoniaque concentré jusqu'au virage bleu et réacidulait ce liquide avec de l'acide chlorhydrique dilué (1 p. d'acide pour 2 p. d'eau en volume) jusqu'au virage jaune net. Un excès de quelques gouttes est habituellement nécessaire afin de dissoudre le précipité des phosphates ; leur nombre dépend de la quantité de Fer mise en œuvre. La solubilisation est lente et demande l'agitation et une attente entre deux affusions.

A la solution limpide on versait goutte à goutte, en agitant modérément, un cc de solution acétique de nitrosobétanaphthol (4 g sont dissous dans 100 cc d'acide acétique glacial ; on chauffe à 70°, on refroidit et on filtre). Après un repos d'une ou deux heures, on ajoutait encore 1 cc du réactif et on laissait reposer, suivant le cas, encore une nuit ou deux heures. De cette façon, la durée de la précipitation variait entre 16-18 heures et 4 heures.

Les précipités de ferrinitrosobétanaphthol, enrobés dans un excès cristallisé du réactif précipitant, étaient séparés du liquide par la filtration à l'aide de creusets à plaque filtrante en quartz fritté ou en verre fritté Iéna ou Pyrex de porosité 3 (la porosité 4 est mieux appropriée pour cette opération). Ces creusets, d'une forme évasée, ont 15 cc de capacité.

L'emploi des plaques de porosité 3 demande un vide modéré, régularisé au moyen d'un robinet d'admission d'air. De toute façon, au début de l'opération le vide doit être faible et augmenté ensuite graduellement pour maintenir la même vitesse de filtration (environ 1-2 gouttes du filtrat à la seconde).

Il n'est pas inutile d'insister sur le fait connu que les filtres de papier sans cendres contiennent toujours des traces de Fer, ce qui implique l'exécution des essais à blanc spéciaux. D'autre part, la teneur du Fer pourrait être variable d'un filtre à l'autre en introduisant ainsi un élément d'incertitude.

Dans ces conditions, le dispositif de filtration adopté élimine d'emblée l'incidence de ces deux circonstances gênantes et rend les opérations, en particulier celle de la calcination, plus rapides.

Lors de la filtration, le précipité, d'ailleurs facile à transvaser, doit occuper, si possible, la partie inférieure du creuset pour faciliter son lavage qui s'effectue toujours dans les mêmes conditions.

Au commencement, on employait 60 cc d'eau distillée pour la première phase de lavage, ensuite 20 cc d'acide acétique dilué à 30 p. cent (300 cc d'acide glacial et 700 cc d'eau distillée), et enfin, pour finir, 40 cc d'eau. Plus tard ces volumes étaient ramenés respectivement à 25, 10 et 25 cc.

Après avoir essuyé l'extérieur des creusets avec du papier à filtrer, on les introduisait dans les creusets en porcelaine de 40 mm de diamètre et de 40 mm de hauteur. L'ensemble était séché dans une étuve, portée à 120° C, jusqu'à fusion de son contenu, après quoi on procédait à la calcination, tout en maintenant les creusets filtrants dans les creusets en porcelaine.

Cette opération demande quelques précautions élémentaires afin d'obtenir de l'oxyde ferrique facilement soluble dans l'acide chlorhydrique. La température de calcination ne doit pas dépasser 400° C., c'est-à-dire être au-dessus de celle du rouge sombre (520° C. environ). Cette condition est également nécessaire pour éviter une dégradation des creusets en verre, ceux en quartz, par contre, supportent des températures élevées.

Ensuite, l'augmentation de la longueur de la flamme qui, en aucun cas n'est pas franchement oxydante, se fait progressivement à partir d'un minimum. L'éclat de la flamme est compris entre les éclats des flammes oxydantes et éclairante, tout en étant très près de la dernière.

Ce réglage est aisé à obtenir si l'on emploie les becs de Téclu.

Dans ces conditions, on obtient très facilement la combustion complète de la substance organique déposée sur le fond et les parois des creusets si l'on a soin de les incliner et de les déplacer suivant les besoins de l'opération.

En outre, l'oxyde ferrique obtenu garde sa facilité de dissolution dans l'acide chlorhydrique dilué (2 p. d'acide chlorhydrique d = 1,19 pour 1 partie d'eau en volume). La combustion est d'autant plus rapide que la quantité de Fer est plus grande.

Les creusets de forme évasée assurent une incinération rapide, ceux de forme cylindrique ne favorisent pas l'oxydation rapide et de ce fait fournissent l'oxyde moins facilement soluble.

Il a été remarqué à plusieurs reprises que les plaques en quartz fritté, contrairement à celles en verre fritté, sont beaucoup moins sujettes à ce genre d'accident. Faute d'abondance du matériel, les études dans ce sens n'ont pas été entreprises.

Tout au début, on travaillait uniquement avec les creusets en quartz, mais leur rareté et leurs prix élevés ont obligé de recourir à ceux en verre, supportant en fin de compte l'effet d'une calcination indirecte à condition qu'elle soit progressive et modérée.

Une fois l'incinération terminée, on disposait, après son refroidissement, le creuset sur un allonge entonnoir (Pyrex n° 172130) dont la douille est engagée dans le trou d'un bouchon de caoutchouc à deux trous, fermant la douille d'une cloche en verre. Cette dernière est posée par l'intermédiaire de ses rebords dépolis (à cet effet on peut utiliser la cloche d'un dessiccateur de Schreiber, forme dôme, de diamètre intérieur 140 mm) sur une plaque de verre dépoli; les

parties en contact sont enduites d'un peu de graisse minérale afin d'assurer leur adhérence.

Le deuxième trou du bouchon comporte un tube dont une branche recourbée pénètre profondément dans l'intérieur de la cloche et l'autre est relié à la trompe à eau, munie d'un régulateur à vide, sous forme d'un robinet de verre.

La douille de l'entonnoir est engagée dans un récipient cylindrique employé pour le dosage iodométrique précédemment décrit (voir la figure II).

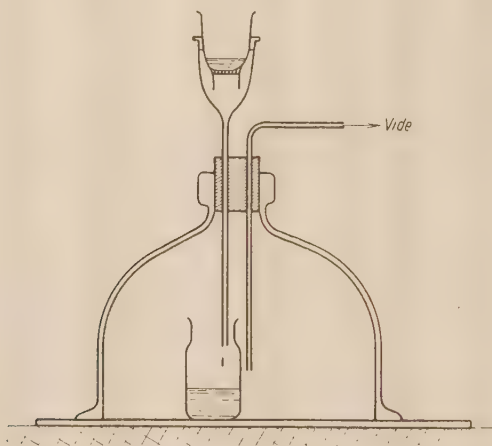


FIG. II.

On portait presque à l'ébullition une certaine quantité d'acide chlorhydrique dilué mentionné plus haut (2 : 1 en volume) et on le versait dans le creuset toujours en même quantité (à moitié ou plus suivant la répartition de l'oxyde), on laissait digérer pendant un temps nécessaire pour la dissolution de l'oxyde, en la facilitant par un petit agitateur en verre. Ensuite, on aspirait doucement le liquide acide, on interrompait le vide, on versait de nouveau 2-3 cc d'acide chaud ; après une attente, on lavait avec 10 cc d'eau distillée chaude ; on retirait le creuset en rinçant avec soin sa partie inférieure ainsi que l'intérieur de l'entonnoir avec un peu d'eau. Le volume final atteignait 20-25 cc.

Il est nécessaire d'employer toujours les mêmes volumes d'acide et d'eau afin d'éviter les essais à blanc en nombre considérable.

Au liquide obtenu on ajoutait une ou deux gouttes d'eau oxygénée à 110 vol. ; après l'attente de 10-15 min on portait à l'ébullition pendant une min ; on ajoutait ensuite aux solutions simples 0,5 g de sulfate d'Ammonium et aux solutions de cendres artificielles un gramme de sulfate d'Ammonium. L'addition de sulfate d'Ammonium est faite sous forme de solution. On ajoutait, enfin, 10 cc d'ammoniaque concentré.

L'addition de l'ammoniaque comporte quelques précautions élémentaires à prendre afin d'éviter les pertes du Fer par projection des

goutelettes du liquide, étant donné la violence relative de la neutralisation à chaud. L'ammoniaque est ajouté par portions en le faisant couler le long des parois du récipient légèrement incliné, de temps à autre on mélange son contenu en le mettant en agitation par rotation ménagée du vase.

Un procédé un peu différent de précipitation de l'hydroxyde prescrit, après avoir porté la solution à l'ébullition et après avoir ajouté de l'ammoniaque en excès, une nouvelle ébullition pendant plusieurs minutes, suivies d'une ou plusieurs affusions d'ammoniaque afin de compenser les pertes d'ammoniaque par évaporation.

Les essais comparatifs ont fourni les mêmes résultats.

La suite des opérations ainsi que le dosage iodométrique s'exécutait d'après le mode opératoire exposé précédemment (p. 21).

b) Influence des erreurs dues à l'apport ou à la perte du Fer pendant les manipulations. — Les essais à blanc sont effectués sur un volume de départ de 20 cc d'eau distillée ou sur des solutions de cendres artificielles en employant les mêmes quantités de tous les réactifs, l'acide chlorhydrique étant additionné en quantité juste nécessaire pour faire disparaître le trouble. Les essais pratiqués dans les mêmes conditions sont d'autant plus indispensables qu'ils décèlent une quantité de Fer suffisamment élevée pour fausser les résultats du dosage, surtout pour les faibles teneurs en Fer. Exprimée en cc de solution centinormale de thiosulfate et en mg de Fer, cette influence se chiffrait par exemple dans nos essais respectifs par 0,027 et 0,015.

On faisait dans une opération séparée les essais à blanc en nombre suffisant pour avoir une moyenne du Fer sur les produits employés uniquement en vue du dosage en question.

Cette valeur moyenne servait pour les nombreuses séries de détermination à condition stricte de ne pas s'écarter des conditions standardisées du travail. Cette manière d'opérer écartait l'obligation de pratiquer les essais à blanc parallèlement aux déterminations principales.

Les traces de Fer se trouvent, généralement, dans tous les produits purs même dans le nitrosobétanaphтол. Parfois, ce réactif en contient des teneurs notables. Dans ces conditions, il est préférable de le préparer au laboratoire (1).

La méthode utilisée pour la préparation de alfanitrosobétanaphтол ou bétanaphтоquinone oxime est la suivante :

14 g 4 de bétanaphтол, 13 g 7 de chlorure de Zinc et 115 cc d'alcool à 96° sont portés à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. On ajoute 7 g 2 de nitrite de Sodium dissous dans un poids égal d'eau et on renouvelle l'ébullition pendant 3/4 d'heures environ. Après un repos de 3-4 h, ou mieux d'une nuit, on filtre le sel de Zinc

(1) Au commencement de ces recherches, j'ai utilisé le nitrosobétanaphтол d'une pureté suffisante mis à ma disposition par M. H. Gault, Professeur à la Sorbonne, à qui j'exprime ma gratitude respectueuse pour son amabilité habituelle.

Ne trouvant pas par la suite ce produit dans le commerce, j'ai été obligé de le préparer moi-même suivant la méthode indiquée par M. L. Boisselet, Professeur à l'Université de Strasbourg. Qu'il veuille bien accepter ici les remerciements sincères de son ancien élève.

de couleur rouge foncé, on lave le précipité avec de l'alcool à 96° jusqu'à ce que le filtrat devienne incolore. On délaie le sel dans 150 cc d'eau et on le traite par une solution de 15 g d'hydroxyde de Sodium dans 30 cc d'eau; on chauffe au bain-marie bouillant; finalement on obtient le sel sodique de couleur verte. On laisse refroidir, on filtre et on lave le précipité avec un peu d'eau. On le décompose avec de l'acide sulfurique dilué (5-10 p. cent) sur le filtre ou, ce qui est mieux, dans un bêcher; on filtre à nouveau, le produit humide est suspendu dans un 1/2 l d'eau, on ajoute une dissolution de 6 g d'hydroxyde de Sodium dans un 1/2 l d'eau. Lorsque la dissolution est complète, on précipite de nouveau avec de l'acide sulfurique dilué, on filtre et on répète l'opération. A la fin on emploie un très léger excès d'acide pour pouvoir ultérieurement débarrasser le produit obtenu de sa présence par les lavages à l'eau jusqu'à la réaction négative avec le chlorure de Baryum.

Le nitrosobétanaphтол obtenu est séché à l'étuve à 65°-70° jusqu'au poids constant.

En partant des produits purs (R. P. Prolabo), on obtient le produit sous forme d'une poudre jaune-orange, ayant comme point de fusion finissante 108°7 (la littérature indique 109°-109°5 C). Cette constante a été déterminée d'après la méthode du tube capillaire avec l'appareil de Thiele (bain sulfurique, vitesse de chauffage 3° à la min); le chiffre obtenu a subi une correction de l'émergence.

Quant au rendement, il a été dans nos préparations de 6-7-9 g au lieu de 16 g prévus.

L'erreur introduite par des traces de Fer, contenues dans les réactifs utilisés, étant éliminée par les essais à blanc, un doute subsistait cependant au sujet des pertes de Fer pendant toutes les opérations précédant son dosage.

Quant aux pertes possibles du Fer pendant sa précipitation qui peut être incomplète, Svedenius (op. cit.) les chiffre comme étant de l'ordre de 0 à 0,02 mg.

Il est d'une très grande importance, pendant l'acidification du milieu, avant la précipitation de ferrinitrosonaphтол, de veiller à ce que le phosphate de Fer soit complètement dissous, faute de quoi, on perdrait pour le dosage ultérieur le Fer combiné à l'acide phosphorique. Sous cette forme, il ne sera pas transformé, en passant par le ferrinitrosobétanaphтол, en oxyde de Fer et ne prendra pas part, par conséquent, à la réaction de réduction de son chlorure par l'iodure de Potassium.

Voici un exemple comparatif d'une acidification incomplète, d'une part, et d'une suffisante, d'autre part :

Fer mis en œuvre 0,2032 mg.

Nombre de gouttes d'acide ajoutées	Fer trouvé en mg	Erreur relative p. cent
4	0,1875	— 7,9
4	0,1875	— 7,9
7	0,1926	— 5,2
7	0,2033	+ 0,05

Dans la technique, adoptée pour les recherches de ce travail, il existe quelques opérations susceptibles d'engendrer des erreurs par défaut. En effet, d'une part, la filtration sous vide des solutions de chlorure ferrique en présence de grandes quantités d'acide chlorhydrique chaud, et, d'autre part, leur ébullition avant la précipitation de ferrinitrosobétanaphthol ou de l'hydroxyde ferrique pourraient *a priori* faciliter quelques pertes en élément à doser.

La filtration sous vide n'accuse aucune volatilisation de chlorure ce qui ressort des essais comparatifs, effectués sur les prises d'essai de 20 cc contenant 0,204 mg de Fer.

La solution, soumise à la filtration, était acidulée avec 8 cc d'acide chlorhydrique mentionné plus haut et filtrée à chaud, après ébullition pendant une minute ; comme il est facile de le constater, le volume final, eaux de lavage comprises, était exceptionnellement plus grand que d'habitude.

Voici les résultats obtenus :

Fer mis en œuvre en mg	Fer trouvé en mg	
	Sans filtration	Après filtration
0,204	0,1982 0,1982	0,1982 0,1982

L'erreur relative moyenne dans les deux cas est de : — 2,8 p. cent.

Quant à l'influence de l'ébullition des solutions chlorhydriques de Fer sur leur stabilité, elle est pratiquement nulle.

D'ailleurs, d'après les travaux de Talbot (88), le chlorure ferrique n'est pas entraîné par la vapeur d'eau pendant l'évaporation ou l'ébullition de ces solutions aqueuses ou chlorhydriques qu'il y ait ou non des sels ammoniacaux en présence. La volatilisation du chlorure est due au chlore à l'état naissant (eau régale, par exemple).

Une autre erreur par défaut, souvent assez importante, est imputable au fait de formation partielle de l'oxyde ferrique insoluble dans l'acide chlorhydrique. Cette circonstance est due à une calcination de ferrinitrosobétanaphthol dont l'intensité et la durée dépassent fortuitement les limites imposées pour obtenir l'oxyde facilement soluble. L'oxyde, ainsi formé sur la plaque filtrante, résiste à l'action de l'acide chlorhydrique et phosphorique concentrés chaud. Il faut, d'ailleurs, plusieurs traitements afin de le faire dissoudre, souvent en grande partie seulement.

c) **Influence de l'acide phosphorique.** — L'ion de l'acide phosphorique entrave d'une manière particulière la précipitation de ferrinitrosobétanaphthol. En faisant varier sa teneur, on constate aisément que les résultats du dosage du Fer, dépendant de sa séparation, accusent des écarts très importants par rapport aux quantités mises en œuvre pour toutes les teneurs d'acide dépassant 20 mg ; ils sont d'autant plus considérables que les quantités de Fer sont plus élevées pour une même teneur d'acide phosphorique.

Les résultats moyens obtenus dans ces expériences sont consignés dans le tableau XII.

TABLEAU XII

Influence de l'acide phosphorique (solutions simples).

Fer mis en œuvre mg	H ³ PO ⁴ ajouté en mg	Fer trouvé en mg		
		Dans chaque essai	En moyenne	Erreur relative moyenne p. cent
0,0612	20	0,0564 0,0581	0,0572	— 6,5
—	—	0,0564 0,0586	0,0575	— 6,4
—	—	0,0564 0,0603	0,0583	— 4,7
—	40	0,0581	0,0581	— 5,1
—	—	0,0581 0,0544	0,0562	— 8,3
—	—	0,0564 0,0581	0,0572	— 6,5
—	80	0,0301 0,0301	0,0301	— 50,8
—	160	0,0302 0,0302	0,0302	— 50,7
0,204	20	0,1865 0,1865	0,1865	— 8,5
—	—	0,2077 0,1982	0,2029	— 0,5
—	40	0,1217	0,1217	— 40,3
—	—	0,1396 0,1150	0,1273	— 37,6
0,612	20	0,5830 0,5640	0,5735	— 6,3
—	—	0,5863 0,5733	0,5799	— 5,2
—	40	0,2273 0,4986	0,3629	— 40,7

Il ressort nettement des données produites que l'influence de l'acide phosphorique est beaucoup moins prononcée pour 20 mg et que pour cette proportion, elle est en valeur absolue presque uniforme pour toute la gamme des teneurs du Fer, comprises entre 0,06 et 0,6 mg.

Cette constatation a amené à conclure que les recherches doivent être poursuivies dans un domaine assez restreint ayant comme limite supérieure 20 mg d'acide dans une prise d'essai de 20 cc, c'est-à-dire d'un gramme par litre.

La même conclusion concerne le domaine d'application auquel s'adresserait le mode opératoire de Wallgren, privé de la technique des dosages comparatifs; ici également, la présence d'acide phosphorique devient gênante à partir de 20 mg dans une prise d'essai.

Néanmoins, il apparaît aussi vrai que, par l'emploi de 2 cc du réactif précipitant au lieu d'un cc et par l'ajustement convenable du milieu réactionnel, un moyen est offert pour élargir les limites (10 p. d'acide

phosphorique pour 1 p. de Fer), indiquées dans le premier travail de Fontès et Thivolle.

d) Facteurs faisant varier les résultats de la séparation. —

Les nombreuses séries d'essais ont été consacrées à l'étude détaillée d'autres conditions susceptibles d'améliorer sensiblement le rendement de la séparation en question. Ce sont trois facteurs tels que la quantité du réactif précipitant, la durée de précipitation et l'acidité du milieu, qui déterminent la réaction.

1) *Quantité du réactif.* — On peut admettre que l'excès du réactif est proportionnellement d'autant plus grand que la teneur en Fer est plus petite et l'acidité du milieu plus élevée. Cette constatation ressort des proportions de nitrosobétanaphтол, employées dans les différentes techniques; c'est ainsi que Von Knorre (89) indique que, pour précipiter 100 mg de Fer, il faut un gramme du réactif; Jolles emploie pour sa semi-microopération 24 mg; Fontès et Thivolle, d'une part, et Svedenius et Wallgren, d'autre part, utilisent respectivement 40 et 80 mg pour une même quantité d'un mg de Fer.

La quantité du réactif préconisée (2 cc) et le mode de son introduction par portion d'un cc à l'intervalle d'une heure ont été admis en raison des conclusions pratiques de travaux antérieurs. Les essais spéciaux ont démontré, toutefois, qu'un cc du réactif est nettement insuffisant. Quant au volume employé (2 cc), son mode d'introduction paraît être indifférent dans les conditions expérimentées. En effet, l'affusion accélérée du réactif (deux portions égales à l'intervalle de 5 mn) ne semble pas conditionner la mauvaise précipitation du Fer.

Le tableau XIII résume les résultats observés :

TABLEAU XIII

Fer mis en œuvre mg	Quantité du réactif en cc					
	Un		Deux			
	Procédé habituel		Procédé habituel		Procédé accéléré	
	Fer trouvé dans chaque essai	Erreur relative p. cent	Fer trouvé dans chaque essai	Erreur relative p. cent	Fer trouvé dans chaque essai	Erreur relative p. cent
0,1016	0,0910	— 10,4	0,09995	— 1,5	0,0944 0,1016	— 7,1 0
	0,0893	— 12,1				
	0,0927	— 8,8				
	0,0927	— 8,8				
0,2032	0,1843	— 9,3			0,1926 0,2033	— 5,2 + 0,05
	0,1876	— 7,6				

En tout cas, la quantité de 80 mg, contenue dans deux cc, pour 1 mg de Fer peut être considérée comme suffisamment grande. Le seul fait de sa cristallisation massive, envahissant entièrement le volume de 20 cc, n'est pas probant pour conclure qu'elle représente un excès limite. L'expérience démontre, néanmoins, que l'amélioration sensible de la réaction ne paraît guère possible par l'augmentation de la concentration de nitrosobétanaphтол au delà de 80 mg.

Deux prises d'essais, contenant 0,0612 mg de Fer, 0,2 mg de Cuivre et 0,02 mg de Cobalt et 20 mg d'acide phosphorique, ont été traités dans les mêmes conditions, sauf pour les proportions du réactif précipitant, et ont fourni les résultats suivants :

Avec 2 cc du réactif.....	0,0581 mg de Fer
Avec 3 cc —	0,0564 —

L'erreur relative en p. cent respectivement — 5 p. cent et 7,80 p. cent peut être considérée comme étant de même ordre.

2) *Durée de précipitation.* — On pouvait se demander si par la prolongation de la durée de précipitation au delà de 4-6 h on n'augmentait pas le pourcentage du Fer séparé.

Si l'on opère sur les solutions simples, contenant du chlorure ferrique et de l'acide phosphorique, l'influence de la prolongation de précipitation ne paraît pas bien marquée à cause du peu d'essais. Malgré cela, la propension à l'insuffisance se montre assez nettement.

Le tableau XIV résume des résultats obtenus en présence de 20 mg d'acide phosphorique dans 20 cc.

TABLEAU XIV

Influence du temps de précipitation (solutions simples).

Fer mis en œuvre en mg	Durée en heures	Fer trouvé en mg			
		Dans chaque essai	Erreur relative p. cent	En moyenne	Erreur relative moyenne p. cent
0,0612	4	0,0564 0,0581	— 7,8 — 5,1	0,0572	— 6,5
—	16	0,0620 0,0625	+ 1,3 + 2,1	0,0622	+ 1,6
—	5	0,0620 0,0603	+ 1,3 — 1,5	0,0611	— 0,2
—	18	0,0603 0,0620	— 1,5 + 1,3	0,0611	— 0,2
0,0612 + 0,2 Cu + 0,02 Co	5	0,0581 0,0564	— 5 — 7,8	0,0572	— 6,5
—	17	0,0620 0,0564	+ 1,3 — 7,8	0,0592	— 3,3
0,1016	5	0,0893 0,0910	— 12,1 — 10,4	0,0901	— 11,3

Par contre, l'accroissement de durée a un effet favorable dans la solution des cendres artificielles du vin.

Cette solution était obtenue à partir de produits chimiques purs. La composition de ce liquide correspondait à celle des cendres du vin avec une différence quant à la teneur des chlorures supérieure à celle habituellement présente. Sa composition était la suivante :

NaCl	0,6 g	K ² HPO ⁴	1,4 g
KCl	0,2 g	CuSO ⁴	0,0125 g
CaCl ²	0,5 g	HCl concentré	25 cc
MgCl ²	3,34 g	Eau q.s.	1 000 cc
KHSO ⁴	2,0 g		

ce qui donnait au point de vue des teneurs de différents ions (sans tenir compte de l'acide ajouté) contenus dans un litre :

Na	0,2 g	Cu	0,005 g
K	1,4 g	PO ⁴	0,78 g
Ca	0,2 g	Cl	3,1 g
Mg	0,7 g	SO ⁴	1,27 g

Cette solution était additionnée de quantités connues de Fer.

Une prise d'essai de 20 cc volume, habituellement utilisé, contenait 16 mg d'acide phosphorique.

Etant donné que des traces de Fer sont présentes dans beaucoup de produits chimiques, rentrant dans la composition du mélange salin expérimenté, les essais à blanc étaient régulièrement effectués pour déterminer sa valeur en Fer.

Les résultats moyens obtenus sont consignés dans le tableau XV.

TABLEAU XV

Influence du temps de précipitation (solution des cendres artificielles du vin).

Fer mis en œuvre en mg	Durée en heures	Fer trouvé en mg		
		Dans chaque essai	Moyenne	Erreur relative moyenne p. cent
0,0510	5 1/2	0,0486 0,0508	0,0497	— 2,6
—	15	0,0525 0,0542	0,0533	+ 4,5
—	—	0,0542 0,0525	0,0533	+ 4,5
0,0816	5 1/2	0,0805 0,0748	0,0776	— 4,9
—	15 1/2	0,0804 0,0843	0,0823	+ 0,9
0,102	6	0,0977 0,0977	0,0977	— 4,2
—	17 1/2	0,1010 0,1027	0,1018	— 0,2
0,204	5 1/2	0,1932 0,1949	0,1940	— 4,9
—	17 1/2	0,1943 0,1943	0,1943	— 4,7

De ces expériences, on peut conclure que les faibles teneurs de Fer sont affectées par la courte durée de précipitation.

Cette circonstance ressort beaucoup plus nettement d'une série d'expériences suivantes, effectuées dans des conditions rigoureusement identiques, sauf pour la durée de précipitation.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau XVI.

TABLEAU XVI

Fer mis en œuvre mg	Fer trouvé en mg pour la durée de précipitation suivante :			
	5 heures		15-18 h (nuit)	
	Dans chaque essai	Erreur relative p. cent	Dans chaque essai	Erreur relative p. cent
0,0612	0,0542	— 11,4	0,0581	— 5
	0,0558	— 8,8	0,0581	— 5
	0,0542	— 11,4	0,0542	— 11,4
	0,0542	— 11,4	0,0614	+ 0,3
	0,0558	— 8,8		
0,08128	0,0737	— 9,3		
	0,0787	— 3,1		
0,1016	0,0944	— 7,1	0,0995	— 1,5
	0,0877	— 12,7	0,0995	— 1,5
	0,0927	— 8,7		
	0,1011	— 0,5		
	0,0874	— 14,0		
	0,0860	— 15,4		
	0,0977	— 3,8		
0,2032	0,1876	— 7,6		
	0,1876	— 7,6		
0,612	0,5845	— 4,5	0,5830	— 4,7
	0,5824	— 4,8	0,5830	— 4,7
	0,5796	— 5,3		

3) *L'acidité du milieu.* — Tous ces essais de précipitation étaient effectués en milieu acide, obtenu après la solubilisation du précipité, formé sous l'action de l'ammoniaque, par l'acide chlorhydrique dilué (1 p. d'acide pour 2 p. d'eau en volume). Au commencement des essais, les gouttes étaient versées à l'aide d'une pipette de précision de 2 cc, graduellement, après une agitation; une fois obtenu le virage jaune net de l'indicateur, bleu de bromophenol, précédé d'une teinte jaune verdâtre, l'addition d'acide devenait plus espacée et s'arrêtait au moment précis quand, après une attente de quelques minutes, le trouble disparaissait et le liquide devenait limpide.

La valeur de chaque goutte était, dans ce cas particulier, de 0,03 cc; elle n'est, d'ailleurs, pas la même pour toutes les pipettes similaires; en effet, on constatait facilement des variations comprises entre 0,03 et 0,04 cc.

Plus tard, comme on le verra plus loin, les essais comportaient l'utilisation d'une burette donnant des gouttes de 0,017 cc. Cette circonstance permettait de réduire la quantité d'acide introduite et d'obtenir plus facilement le rajustement du pH du milieu. Ce dernier a une importance considérable pour la précipitation de ferrinitrosobétanaphthol.

En citant les travaux de Fontès et Thivolle, Svedenius et ensuite Wallgren, ont indiqué par erreur que la précipitation de ferricomposé nécessite le pH 5. Or, ce dernier est requis pour la précipitation de ferronitrosobétanaphthol en présence d'hydrosulfite de Sodium, ce qui, d'ailleurs, ressort des travaux de Fontès et Thivolle.

A titre de vérification, les essais comparatifs du pH du milieu, suivant la technique de ces auteurs avec l'emploi de deux indicateurs,

diméthylaminoazobenzol et bleu de bromophénol, étaient effectués dans les conditions suivantes.

Le volume de 20 cc, contenant 0,204 mg de Fer, additionné de l'indicateur (5 gouttes de diméthyl aminoazobenzol à 0,5 p. cent ou 7 gouttes de bleu de bromophénol à 0,02 pour cent), était neutralisé par la solution d'ammoniaque concentré, puis acidulé par l'acide chlorhydrique dilué (1/10 en volume) jusqu'au virage net (rouge grossière ou jaune suivant l'indicateur) avec un excès de deux gouttes en plus (valeur d'une goutte 0,03 cc).

D'autres essais comportaient, en outre, l'addition d'acide acétique glacial en quantité correspondant à celle du réactif précipitant ou l'addition de la solution de ce dernier. (4 g dissous dans 100 cc d'acide acétique glacial).

Les mesures du pH, effectués avec une électrode de verre (potentiomètre de Jouan), ont donné les résultats suivants consignés dans le tableau ci-après.

TABLEAU XVII

pH trouvé en présence de deux gouttes d'acide en excès.

Indicateur	Sans autre addition	+ 2 cc d'acide acétique glacial	+ 2 cc d'une solution de nitrosobétanaphтол	
			début	après 5 min
Diméthylaminoazobenzol	3,4-3,45	3	2,5	2,1
Bleu de bromophénol.....	2,4-2,5	2,05		

On voit d'après ces résultats que le pH du milieu avant la précipitation est bien inférieur à 5 et qu'il diminue ensuite, après l'addition du réactif précipitant. En outre, l'emploi de bleu de bromophénol détermine un pH plus bas par rapport au diméthylaminoazobenzol. Or, cette circonstance est favorable pour créer les conditions nécessaires pour la solubilisation du phosphate ferrique précipité lors de la neutralisation des solutions soumises à l'expérience. C'est un fait connu que ce dernier est moins soluble que l'hydroxyde correspondant pour lequel le pH de précipitation totale est de 3,0 (90).

D'après les mesures récentes (91), l'hydroxyde se forme dès le pH 2,3, la précipitation est totale vers le pH 3,4-3,7. Dans ces conditions, le phosphate ferrique étant moins soluble, les pH de sa précipitation seraient plus petits. D'autre part, il est évident que pour dissoudre le phosphate, il faudrait donc atteindre des pH situés plus bas que 2,3.

En effet, le phosphate ferrique fraîchement précipité est lentement soluble à pH = 2,48, tandis que les phosphates d'Aluminium et de Manganèse sont facilement solubles dans ces conditions (92).

D'après les mesures tout à fait récentes, le phosphate ferrique précipite entre les pH = 2,5 (début) et pH 3,5 (précipitation complète) (93) (1).

(1) Ce renseignement m'a été communiqué par M. P. JAULMES, Professeur de Toxicologie et de Chimie Analytique à la Faculté de Pharmacie de Montpellier que je tiens à remercier très vivement.

Les essais préliminaires ont déjà montré que pour solubiliser, après la neutralisation à l'ammoniaque, des quantités croissantes de Fer (de 0,05 à 0,6 mg) en présence d'une même quantité d'acide phosphorique (20 mg), il fallait ajouter un nombre croissant de gouttes, 14 au maximum, d'acide chlorhydrique dilué (1 p. d'acide de densité 1,19 pour 2 p. d'eau en volume); cette concentration permet facilement d'obtenir les pH bas sans affecter le volume réactionnel.

Une série d'expériences, exécutées d'abord sur des solutions aqueuses et ensuite sur des solutions des cendres artificielles du vin, a permis, avec une approximation suffisante, de situer les limites de pH nécessaires pour la solubilisation du phosphate de Fer.

A cet effet, une rangée de récipients, contenant chacun 20 cc d'eau distillée ou d'une solution de cendres artificielles du vin, additionnés de 10 gouttes de bleu de bromophénol, recevaient, après l'obtention du virage jaune net, un nombre déterminé de gouttes d'acide versées à l'aide d'une pipette ou d'une burette.

Les résultats des mesures du pH de ces liquides, effectuées à l'aide d'une électrode de verre de Jouan, sont consignés dans les tableaux suivants. Il est évident que les chiffres obtenus, étant susceptibles de variations en raison de la nature de non-tampon des solutions, sont donnés à titre d'ordre de grandeur.

TABLEAU XVIII

Solution aqueuse.

Nombre de gouttes d'acide ajoutées après le virage jaune	pH obtenus	
	Burette une goutte = 0,017 cc	Pipette une goutte = 0,03 cc
Virage jaune	2,66	2,4-2,28-2,1
1 —	2,44	2,28-2,1-2,02
2 —	2,2	1,88-1,82
4 —	1,94	1,65
6 —	1,81	1,50
8 —	1,65	1,26
10 —	1,53	1,18
12 —	1,49	1,09
14 —	1,44	1,04

TABLEAU XIX

Solution des cendres artificielles du vin.

Teneur du Fer en mg	Nombre de gouttes d'acide ajoutées après le virage jaune	pH obtenus	
		Burette une goutte = 0,017 cc	Pipette une goutte = 0,03 cc
0,102	1	2,25	2,13
—	3	2,01	1,82
0,612	8		1,45
	9	1,60	
0,918	13	1,51	

Pour ces derniers essais on disposait d'un liquide un peu plus complexe que la solution des cendres artificielles employée précédemment, puisqu'il contenait les ions d'Aluminium et de Manganèse. Sa composition rapportée à un litre était la suivante :

Na = 0,2 g	Mn = 0,002 g	PO ⁴ = 0,78 g
K = 1,4 g	Al = 0,005 g	Cl = 3,1 g
Ca = 0,2 g	Cu = 0,005 g	SO ⁴ = 1,42 g
Mg = 0,8 g		

Comme on le constate, les limites du pH sont comprises suivant le mode d'addition d'acide, entre 2,4 et 1,3, d'une part, et de 2,1 à 1, d'autre part.

Afin de comparer l'incidence du degré d'acidification, fourni par chaque manière d'opérer, les déterminations quantitatives ont été effectuées sur la solution saline mentionnée, contenant environ 16 mg d'acide phosphorique dans une prise d'essai de 20 cc et additionnée des quantités de Fer connues.

Les résultats obtenus, consignés dans le tableau XX apparaissent comme comparables, malgré les différences, certes, légères de pH employés.

TABLEAU XX

Fer mis en œuvre en mg	Burette — une goutte = 0,017 cc				Pipette une goutte = 0,03 cc			
	Acide en excès Nombre de gouttes	Fer trouvé en mg			Acide en excès Nombre de gouttes	Fer trouvé en mg		
		Dans chaque essai	En moyenne	Erreur relative moyenne p. cent		Dans chaque essai	En moyenne	Erreur relative moyenne p. cent
0,0408	—	—	—	—	2	0,0391 0,0413	0,0402	— 1,5
0,0510	—	—	—	—	2	0,0525 0,0525	0,0525	+ 2,9
—	—	—	—	—	4	0,0508	0,0508	— 0,4
0,0612	—	—	—	—	1	0,0581 0,0581	0,0581	— 5,0
—	—	—	—	—	2	0,0614	0,0614	+ 0,3
—	—	—	—	—	4	0,0597 0,0581	0,0589	— 3,8
0,102	4	0,0988	0,0988	— 3,1	1	0,1027 0,0972	0,0999	— 0,2
—	—	—	—	—	—	0,1010 0,1027	0,1018	— 0,2
0,204	6	0,1960 0,1943	0,1951	— 4,3	5	0,1966 0,1999	0,1982	— 2,9
—	—	—	—	—	6	0,1960 0,1921	0,1940	— 4,9
0,612	7	0,5830 0,5830	0,5830	— 4,6	7	0,5852 0,5852	0,5852	— 4,4
—	—	—	—	—	13	0,5852 0,5852	0,5852	— 4,4

TABLEAU XXI

Prise d'essai de 20 cc, 1 goutte d'acide = 0,017 cc.

Quantité de Fer mise en œuvre mg	Fer trouvé en mg														
	Dosage direct			Dosage après la précipitation											
	Témoin		Erreur rel. p. cent	Acide 1 goutte		Acide 3 gouttes H ₃ PO ₄ - 10 mgr		Acide 3 gouttes		Acide 10 gouttes H ₃ PO ₄ - 20 mgr		Acide 10 gouttes			
	Moyenne	Erreur rel. p. cent		Moyenne	Erreur rel. p. cent	Moyenne	Erreur rel. p. cent	Moyenne	Erreur rel. p. cent	Moyenne	Erreur rel. p. cent	Moyenne	Erreur rel. p. cent		
0,0612	0,0575	— 6		0,0564	— 7,8										— 13,9
0,102	0,0996	— 2,3		0,0958	— 6										— 9
0,612	0,5891	— 3,7		0,5798	— 5,2			0,1007	+ 1,3	0,0971	— 4,8			0,5759	— 5,9
															0,0527
															0,0929
															0,5791

Quant à la réaction de précipitation de ferrinitrosobétanaphthol, elle dépend à son tour de la concentration de l'ion hydrogène. Ilinski et Von Knorre (94) indiquent que, par l'addition de 5 cc d'acide chlorhydrique de densité 1,12 à 100 cc de solution 6,5 N d'acide acétique, on obtient l'acidité maxima compatible avec la complète précipitation de 0,237 g de Fer. Le pH théorique d'une telle solution chlorhydrique pure est de 0,46 (acide chlorhydrique N/3); la mesure directe donne approximativement 0,58; comme on le sait, au-dessous de $\text{pH} = 1$ l'électrode de verre ne fournit que les résultats approximatifs.

Le travail plus récent de Tanaii, Hosimiya et Ikeda (95) précise que le pH optimum de précipitation de ferrinitrisobétanaphthol est compris entre 0,95 et 2. Malheureusement, je n'ai pu me procurer le texte in extenso de cette importante publication.

De toute façon, comme il est facile de le constater, les pH de solubilisation du phosphate ferrique et de précipitation de ferrinitrosobétanaphthol se trouvent identiques dans le cas particulier qui nous intéresse. On peut se demander si ce domaine du pH optimum pour la réaction de précipitation est valable pour toutes les teneurs du Fer comprises entre 0,06 et 0,6 mg.

Il ressort des résultats d'une série d'essais comparatifs sur les mêmes solutions simples de chlorure ferrique que ce n'est pas le cas. En effet, les faibles teneurs du Fer sont sensibles à l'acidité du milieu. C'est ainsi que, par exemple, le $\text{pH} = 1,5$ ne conviendrait pas à la parfaite précipitation de 0,1 mg de Fer; pour cette quantité le pH optimum serait 2-2,2.

Cette brève étude d'orientation permet de conclure à l'impossibilité d'emploi d'un régulateur ramenant le pH à 1, par exemple, valable pour toutes les quantités de Fer de 0,06 et même de 0,1 à 0,6 mg. C'est en raison de cette circonstance, que le mode de rajustement du milieu, par addition ménagée d'acide à l'aide d'une burette a été maintenue.

De l'étude du tableau XXI on peut également constater que la technique de séparation peut comporter des pertes de l'ordre de 2 p. cent à 2,5 p. cent pour les quantités de Fer comprises entre 0,1 mg et 0,6 mg.

D'autre part, afin de conférer aux mesures une sécurité suffisante, il est préférable que les prises d'essais contiennent au moins 0,1 mg de Fer.

c) Résultats quantitatifs obtenus. — De nombreux essais, effectués lors de l'élaboration de la technique en question, avec l'acidification, ménagée ou prononcée du milieu réactionnel, permettent, si on les groupe dans un ensemble, de comparer les résultats expérimentaux ainsi obtenus avec les teneurs de Fer mises en œuvre.

Dans le tableau XXII se trouvent rassemblées les données numériques obtenues avec la solution des cendres artificielles du vin, additionnée de quantités connues du Fer; la durée de précipitation était comprise entre 15 et 18 heures.

TABLEAU XXII

Fer mis en œuvre mg	Fer trouvé en mg	
	En moyenne	Erreur relative moyenne p. c.
0,0408	0,0402	— 1,5
0,0510	0,0533	+ 4,5
—	0,0533	+ 4,5
—	0,0508	— 0,4
0,0612	0,0589	— 3,8
—	0,0690	— 1,3
—	0,0581	— 5
—	0,0614	+ 0,3
0,0816	0,0823	+ 0,9
0,102	0,1018	— 0,2
—	0,0999	— 2,0
—	0,0988	— 3,1
0,204	0,1943	— 4,7
—	0,1982	— 2,9
—	0,1940	— 4,9
—	0,1951	— 4,3
0,408	0,3969	— 4,2
0,612	0,5852	— 4,4
	0,5830	— 4,6

Il est à remarquer que les écarts allant jusqu'à 10-11 p. cent par défaut peuvent être observés accidentellement dans les essais individuels pour les teneurs en Fer inférieures à 0,08 mg.

D'une façon générale, on obtient en moyenne plutôt des valeurs par défaut allant de 3 p. cent à 5 p. cent par rapport aux valeurs théoriques.

Il semble qu'une amélioration sensible du rendement de la séparation ne soit pas possible; la comparaison de la technique utilisée avec celle de Fontès et Thivolle à l'hydrosulfite confirme ce point de vue.

D. — Comparaison de la technique de séparation du Fer expérimentée avec celle de Fontès et Thivolle à l'hydrosulfite.

Le point sur lequel il convient d'insister d'une façon particulière, est la vérification de la technique de séparation du Fer expérimentée par rapport à celle de Fontès et Thivolle avec l'hydrosulfite, qui apparaît comme plus exacte, en raison de son insensibilité vis-à-vis de l'acide phosphorique.

Le mode opératoire, préconisé par ces auteurs en ce qui concerne la séparation du Fer en présence de l'acide phosphorique, comprenant les particularités de l'acidification du milieu et la précipitation de ferrosobétanaphtol, était exactement suivi.

La solution de l'hydrosulfite de Sodium était préparée en faisant dissoudre 5 g de sel dans 100 cc d'eau; pour chaque essai on l'employait, après filtration, à raison de 2 cc (100 mg de sel). L'emploi par pesées séparées de 100 mg pour chaque essai n'est pas recommandable à cause des impuretés que ce sel technique contient en quantités sensibles irrégulièrement présentes dans sa masse.

La solution d'hydrosulfite se conserve bien dans un flacon bouché pendant plusieurs heures.

La filtration du précipité se faisait à l'aide des creusets à plaque filtrante; quant au lavage, il comportait l'emploi des quantités suivantes des liquides : 20 cc d'eau distillée, 20 cc d'acide acétique à 30 p. cent en volume et enfin 20 cc d'eau.

La suite des opérations s'exécutait selon les modalités exposées plus haut, les essais à blanc compris.

Les résultats de ces mesures comparatives corrigées, effectuées sur la solution des cendres artificielles du vin, sont consignés dans le tableau XXIII.

TABLEAU XXIII

Fer mis en œuvre en mg	Fer trouvé en mg après la séparation suivant :							
	le procédé à l'hydrosulfite et au nitrosobétanaphтол				le procédé au nitrosobétanaphтол employé seul			
	Dans chaque essai	Erreur relative p. cent	En moyenne	Erreur relative moy. p. cent	Dans chaque essai	Erreur relative p. cent	En moyenne	Erreur relative moy. p. cent
0,0612	0,0558 0,0542	— 8,8 — 11,4	0,0550	— 10,1	0,0581 0,0581	— 5,0 — 5,0	0,0581	— 5,0
—	0,0614 0,0597	+ 0,4 — 2,4	0,0605	— 1,1	0,0542 0,0614	— 11,3 + 0,4	0,0578	— 5,6
—	0,0497 0,0497	— 18,8 — 18,8	0,0497	— 18,8				
0,612	0,5796 0,5852	— 5,3 — 4,3	0,5824	— 4,8	0,5830 0,5830	— 4,7 — 4,7	0,5830	— 4,7

On voit que les deux techniques ne dosent pas la totalité du Fer, contenue dans les prises d'essais. Les faibles teneurs sont beaucoup plus affectées dans la technique à l'hydrosulfite. A ce propos, on remarquait pour ces cas particuliers, qu'il n'est pas suffisant de voir le précipité de l'excès de nitrosobétanaphтол, mais qu'il fallait que le liquide devienne clair, ce qui est difficile à obtenir même après l'addition de 3 cc du réactif précipitant.

D'autre part, les creusets filtrants de porosité 3 ne conviennent pas pour la séparation des précipités colloïdaux de ferrocomposé.

D'ailleurs, Knorre (op. cit.) (89) a remarqué que ce composé se lave beaucoup moins bien que ce ferrinitrosobétanaphтол.

Une concordance satisfaisante était observée pour les teneurs de Fer dépassant 0,1 mg.

On verra plus tard les résultats de comparaison des deux techniques appliquées aux vins.

E. — Conclusion

De toute cette étude on peut tirer les conclusions suivantes :

1° La présence d'acide phosphorique empêche la précipitation intégrale de Fer sous forme de ferrinitrosobétanaphтол, lorsqu'il est en forte proportion, dépassant 20 mg dans une prise d'essai;

2° La séparation s'effectue dans de bonnes conditions si l'on emploie 2 cc du réactif précipitant et si la durée de précipitation est 14-18 h. (une nuit).

3° L'addition d'acide nécessaire pour dissoudre le précipité du phosphate de Fer, formé lors de la neutralisation de la solution avant la précipitation du Fer, doit être faite de telle façon que le milieu a un pH compris entre 2 et 1,2 suivant les teneurs du Fer.

4° Pour avoir de meilleurs résultats, il est préférable de se placer de manière à avoir un minimum de 0,1 mg de Fer dans un volume de 20 cc ; le maximum est d'un mg.

Autrement dit, le nitrosobétanaphтол permet de séparer convenablement le Fer si sa teneur minima est de 4-5 mg par litre ;

5° L'exécution des essais à blanc est de rigueur pour tenir compte des traces de Fer contenues même dans les réactifs très purs ;

6° L'erreur moyenne du dosage est de 3-6 p. cent avec une tendance vers les valeurs par défaut.

V. - EXPOSÉ D'UNE TECHNIQUE DU MICRODOSAGE IODOMÉTRIQUE DU FER DANS LES VINS ET LES JUS DE RAISIN.

Les résultats de recherches, exécutées en vue de l'élaboration d'une technique de microdosage iodométrique du Fer dans les vins et les jus de raisins, permettent de proposer le mode opératoire suivant.

A. — Principe.

Le vin ou le jus de raisin est transformé, après l'évaporation et la dessiccation et la calcination, à l'état de cendres blanches. Ces dernières sont solubilisées par l'acide chlorhydrique dilué et, après l'ajustement du milieu, sont précipitées par le nitrosobétanaphтол. La calcination du précipité formé produit l'oxyde ferrique, accompagné, éventuellement, des oxydes de Cuivre et de Cobalt. Leur séparation s'effectue en solution acide par l'ammoniaque en présence des sels d'Ammonium. L'oxyde de Fer obtenu est dissous dans l'acide chlorhydrique dilué et dosé iodométriquement.

B. — Mode opératoire.

a) **Obtention des cendres, leur solubilisation.** - 20 ou 25 cc (ou même parfois 30 cc) de vin ou de jus de raisin, contenant au moins 0,1 mg et 1 mg au maximum de Fer, sont mesurés à l'aide d'une pipette de précision dans une capsule en silice de 40 cc de capacité (diamètre 55 mm, hauteur 25 mm) et évaporés ensuite au bain-marie bouillant. L'extrait sec obtenu est desséché dans une étuve portée à 120°-130° C. On soumet ensuite le résidu à la calcination progressive et à basse température, d'après la technique de G. Bertrand et P. Thomas (96).

A cet effet, on emploie le bec Bunsen, muni d'une veilleuse et d'un robinet de réglage. On chauffe graduellement la capsule disposée sur un assez grand triangle, formé par des tubes en silice ou en terre réfractaire, en utilisant d'abord la flamme de veilleuse et ensuite celle du bec. Dans ces conditions, la combustion se fait régulièrement en demandant toutefois assez d'heures pour obtenir des cendres blanches. La flamme du bec de Teclu ne convient pas pour cette besogne. La température de l'incinération doit rester au-dessous de celle du rouge sombre. La forte calcination favorise la formation de l'oxyde de Fer insoluble dans les acides (97).

Les particules charbonneuses, éventuellement présentes et difficiles à incinérer à cause de leur enrobage par les cendres fondues, disparaissent par la suite si l'on a soin de triturer le résidu à froid, en présence d'un peu d'eau distillée, à l'aide d'un agitateur en verre dur ayant un bout arrondi sous forme de boule; on évapore l'eau et on reprend ensuite la calcination.

Il est parfois utile d'activer la combustion laborieuse du charbon par addition aux cendres refroidies de quelques gouttes d'acide azotique ou d'eau oxygénée concentrés. Après l'évaporation ménagée de l'excès d'oxydant, on continue l'opération.

L'opération d'incinération peut être grandement facilitée par l'emploi d'un four électrique porté à 500-550° C pendant 4-6 h, suivant les indications de M. Pohle, J. Cook et Mehlenbacher (98).

Ce procédé a l'avantage d'être simple par rapport à celui exécuté par voie humide; pour ce dernier les précautions sont nombreuses, la surveillance est beaucoup plus exigeante; les réactifs de destruction introduisent souvent du Fer; l'exécution des essais à blanc sur un mélange compliqué de produits différents devient nécessairement laborieux.

Les cendres blanches obtenues sont traitées par deux cc d'acide chlorhydrique dilué (2 parties d'acide pour une d'eau en volume); on laisse digérer, d'abord, à froid pendant 30 minutes au moins et ensuite sur un bain-marie à 100° C ce qui donne finalement le résidu sec. Cette opération, prescrite par Warburg (99), a pour but de faciliter la dissolution des oxydes et surtout la transformation du pyrophosphate de Fer, éventuellement formé, en orthophosphate; elle permet d'éviter des pertes de Fer occasionnées par son insolubilisation sous forme de pyrophosphate.

On traite le résidu salin obtenu par 3 cc de cet acide en ajoutant, après la solubilisation, 3 cc d'eau. La solution acide est filtrée à travers un filtre de papier sans cendres de 70 mm de diamètre (Durieux, bande blanche ou mieux, bande bleue).

On peut également utiliser de petits entonnoirs coniques à plaque filtrante de porosité 4 ou 3 (Pyrex n° 172264, 172263) ou des tubes d'Allihn tronqués à moitié de leur longueur. L'emploi de ces entonnoirs est facilité grâce au dispositif décrit précédemment (p. 62, fig 2).

Toutefois, les filtres en papier sans cendres conviennent bien, étant donné qu'il s'agit de la simple filtration des solutions suivie d'un lavage abondant. Ce serait tout à fait autrement au cas où l'on procéderait à la filtration des précipités destinés ultérieurement soit à être dissous, soit à être incinérés.

Dans ces conditions, la rétention ou l'introduction du Fer est à craindre.

Si la capsule ne possède pas un bec, il est très utile d'enduire avec un peu de graisse minérale l'endroit de son bord utilisé pour le transvasement du liquide, effectué à l'aide d'un petit agitateur. On emploie pour le lavage une quantité déterminée d'eau distillée chaude pour que le volume total du liquide, recueilli dans un vase conique à précipiter de 50 cc de capacité, soit de 20-25 cc. Le volume de 20 cc est indiqué sur le récipient par un trait au crayon de couleur.

b) Séparation du Fer et éventuellement du Cuivre et du Cobalt au moyen de nitrosobétanaphtol.

Solutions utilisées :

- 1) Eau oxygénée pure à 110 volumes.
- 2) Acide chlorhydrique dilué-1 p. d'acide d=1.19 pour 2 p. d'eau en volume.
- 3) Acide chlorhydrique dilué-2 p. d'acide d=1.19 pour 1 p. d'eau en volume.
- 4) Ammoniaque concentré, d=0.913.
- 5) Indicateur de bleu de bromophénol à 0,02 p. cent.
- 6) Solution de nitrosobétanaphtol (4 g sont dissous dans 100 cc d'acide acétique glacial, on chauffe à 70° C, on refroidit et on filtre).
- 7) Acide acétique à 30 p cent (300 cc d'acide glacial additionnés de 700 cc d'eau).

D'une façon générale, tous les réactifs employés doivent être très purs et exempts de Fer au possible.

Précipitation, filtration, lavage du précipité. — Le liquide obtenu est additionné d'une goutte d'eau oxygénée à 110 vol. et laissé au repos pendant 15 mn. On le porte ensuite à l'ébullition pendant une min ou deux min pour détruire l'excès du réactif.

Pour faciliter cette opération, il est fortement utile d'introduire dans chaque récipient deux billes de verre; leur présence dans les creusets après la filtration ne nuit en aucune façon aux manipulations ultérieures. Pendant l'ébullition, on dispose sur les récipients les petits verres de montre. Après le refroidissement, on ajuste le volume, on ajoute dix gouttes de bleu de bromophénol à 0,02 p. cent et de l'ammoniaque concentré jusqu'au virage bleu, on réacidule prudemment par l'acide chlorhydrique dilué (1 p. d'acide pour 2 p. d'eau en volume), versé au moyen d'une burette donnant des gouttes de 0,017 cc, ou, le cas échéant, au moyen d'une pipette jusqu'au virage jaune net. Si la solubilisation d'un précipité formé auparavant n'est pas obtenue, ce qui dépend des quantités de phosphates présents, on continue à verser l'acide goutte par goutte en agitant bien et en ménageant une attente suffisante (plusieurs minutes) entre deux additions. Au liquide limpide obtenu on verse goutte par goutte et en agitant un cc. d'une solution de nitrosobétanaphtol.

Après un repos d'une heure, on répète l'opération. En général, 2 cc du réactif précipitant sont suffisants. On abandonne au repos du soir au lendemain (14-18 h.). On sépare le précipité formé au moyen d'un creuset à plaque filtrante (en quartz ou en verre) de 15 cc de capacité, de porosité 4, en utilisant pour le lavage successivement 25 cc d'eau distillée, 10 cc d'acide acétique à 30 p. cent et 25 cc d'eau. Le vide doit être modéré afin d'éviter l'entraînement mécanique du précipité, ce dernier est rassemblé si possible au fond du creuset. La filtration terminée, le creuset est essuyé avec du papier; on le dispose dans un creuset en porcelaine, et on introduit l'ensemble dans une étuve portée à 120-130°.

Calcination, dissolution des oxydes formés. — Une fois le précipité desséché et fondu, on procède à sa calcination à l'aide d'un bec de Tétel suivant les modalités indiquées précédemment concernant la vitesse et l'intensité du chauffage.

Après refroidissement, on retire le creuset filtrant du creuset de porcelaine; on le fixe à l'aide d'un manchon caoutchouc sur une allonge, placée dans la douille d'une cloche à vide, dans laquelle une dépression est créée par une trompe d'eau. Pour dissoudre l'oxyde ferrique formé dans le creuset, on y verse 7 cc environ d'acide chlorhydrique dilué (2 p. d'acide pour 1 p. d'eau en volume) porté presque à l'ébullition dans un petit bécher. La dissolution est facilitée par un petit agitateur en verre. Après un repos de plusieurs minutes nécessaires pour dissoudre le précipité, on aspire doucement le liquide dans un récipient cylindrique qui peut être bouché à l'émeri, disposé sous l'allonge mentionnée plus haut (les caractéristiques du récipient sont données précédemment). On coupe le vide après l'évacuation du liquide et on répète l'opération avec 3 cc d'acide. Ensuite, on lave l'agitateur et le creuset avec quelques cc d'eau distillée chaude. Les liquides de lavage sont aspirés dans le récipient; le creuset retiré est rincé dans sa partie inférieure ainsi que l'intérieur de l'allonge, par un peu d'eau à l'aide d'une pissette.

Les liquides réunis doivent occuper un volume de 20 cc sans dépasser 23-25 cc.

c) Séparation du Fer en présence éventuelle de Cuivre et Cobalt sous forme de son hydroxyde par l'ammoniaque.

Solutions nécessaires.

1) Eau oxygénée à 110 vol.

2) Solution de sulfate d'Ammonium à 50 g dans 100 cc;

On dissout cette quantité à chaud dans un volume d'eau nécessaire et on le complète dans une fiole jaugée de 100 cc après refroidissement;

3) Ammoniaque concentré;

4) Solution de chlorure d'Ammonium à 0,5 p. cent.

5) Acide chlorhydrique à 4 g par litre.

Précipitation du Fer, filtration et lavage du précipité, sa solubilisation. — Le contenu du récipient est oxydé par deux gouttes d'eau oxygénée à 110 vol. ; après repos de 15 mn il est porté à l'ébullition pendant une minute.

Après avoir additionné 2 cc d'une solution de sulfate d'Ammonium, c'est-à-dire 1 g de ce sel, on verse avec précaution de l'ammoniaque concentré en quantité nécessaire pour en avoir un excès (en général 10-12 cc suffisent).

Après le mûrissement des précipités dans des récipients bouchés sur une plaque chauffante à 50°-60° pendant 2-3 h. au moins, on peut considérer que la précipitation est terminée ; pour les très faibles teneurs de Fer, il est préférable d'abandonner les précipités du soir au lendemain. L'hydrate ferrique formé et exempt de Cuivre et de Cobalt est séparé à l'aide d'un filtre plongeur à plaque en verre fritté de porosité 4 et lavé suivant le mode opératoire indiqué précédemment. Le précipité de l'hydroxyde ferrique déposé sur la plaque est dissous dans 10 cc d'acide chlorhydrique à 4 g. par litre, le filtre et son intérieur est lavé par 5 cc d'acide suivant les prescriptions connues avec l'emploi d'une pompe soufflante.

d) Dosage iodométrique.

Réactifs nécessaires :

- 1) Solution d'iodure de potassium contenant un gramme de sel par un cc.
- 2) Solution titrée de thiosulfate de sodium N/150 ;
- 3) Empois d'amidon à 2 g par litre ;

Mode opératoire. — Le liquide obtenu, contenant le chlorure ferrique, est traité par un courant de gaz carbonique pendant 5 min ; ensuite on y additionne un cc de la solution d'iodure de Potassium. Après un repos de 5 min exactement mesurées, on titre l'Iode formée par la solution exactement étalonnée, mais approximativement N/150 de thiosulfate de Sodium en présence de 0,8 cc d'empois d'amidon.

Afin de vérifier la stabilité de la solution d'iodure de Potassium, on effectue en même temps un essai à blanc avec 15 cc d'acide et 1 cc de cette solution dans les mêmes conditions que l'essai principal.

La préparation, l'étalonnage des solutions ainsi que tous les détails des opérations concernant la précipitation, filtration et dosage ont été exposés (p. 21 et suivantes).

On a indiqué ci-dessus brièvement l'essentiel de ce mode opératoire.

En même temps il est indispensable de connaître la valeur moyenne en Fer de tous les réactifs employés qui doivent être choisis aussi exempts de Fer que possible et purifiés, si cela est nécessaire. On peut l'obtenir en exécutant plusieurs déterminations sur les produits destinés à ce dosage dans les mêmes conditions et dans les mêmes proportions que pour les essais principaux.

Le volume de départ est constitué par le volume d'acide, utilisé pour dissoudre les cendres, complété à 20 cc par de l'eau distillée. Avant l'addition de nitrosobétanaphтол, on acidifie le liquide au taux nécessaire pour faire virer l'indicateur et disparaître le précipité

éventuel; on n'ajoute pas le même nombre de gouttes nécessaire pour l'essai principal.

Habituellement, on exprime la valeur en Fer trouvée dans ces essais à blanc en cc de solution N/100 de thiosulfate pour pouvoir l'utiliser pour une série d'essais.

On peut également effectuer 2-3 essais parallèlement à chaque série d'analyse.

Calcul. — Il est fort simple et représente la répétition mot à mot de celui donné précédemment (p. 28) avec une seule différence concernant un essai à blanc supplémentaire.

En voici un exemple numérique concernant une solution des cendres artificielles des vins contenant 10,2 mg de Fer par litre.

La prise d'essai de 20 cc contient 0,204 mg de Fer. On a employé pour les essais les volumes suivants de thiosulfate :

<i>Volumes de thiosulfate approximativement N/150 employées en cc (titre en normalité 0,00699 N)</i>		
I — 1 ^o Essai principal.....	0,565	0,560
2 ^o Essai à blanc avec l'iodeure de Potassium et l'acide chlorhydrique	— 0,005	— 0,005
3 ^o Après correction	0,560	0,555
II — 1 ^o Essai à blanc avec les réactifs utilisés	0,040	0,040
2 ^o Essai à blanc avec l'iodeure de Potassium et de l'acide chlorhydrique	— 0,005	— 0,005
3 ^o Après correction	0,035	0,035
III — 1 ^o Essai principal après la correction (après la sous- traction de l'essai à blanc II)	0,525	0,520
2 ^o Le même exprimé en cc de solution N/100 de thiosul- fate.....	0,351	0,348
3 ^o Quantité de Fer en mg correspondant (1 cc N/100 = 0,5584 mg de Fer).....	0,1960	0,1943
4 ^o Moyenne mg de Fe	0,1951	
5 ^o Erreur relative p. cent par rapport à la moyenne.....	+ 0,5	— 0,4

Cette quantité, étant comprise dans une prise d'essai de 20 cc, la teneur en Fer trouvée par litre est de 9,75 mg.

Étant donné que la quantité théorique du Fer est connue (0,204 mg), l'erreur relative en p. cent pour la moyenne est de —4,3 p. cent.

La solution N/150 de thiosulfate a été choisie en raison de la nécessité d'évaluer le plus exactement possible les essais à blanc, dont l'importance est considérable, malgré l'emploi des produits chimiques très purs.

D'autre part, une telle solution, employée dans une burette microchimique de 2 cc (modèle de Dr. Labbé et Nepveux), permet de titrer une gamme de teneurs de Fer comprises entre 0,06 mg et 0,7 mg sans que la burette soit rechargée. D'une façon générale, les vins et les jus de raisin contiennent de 5 à 35 mg de Fer par litre, c'est-à-dire 0,1 - 0,7 mg dans une prise d'essai de 20 cc.

Quant à la stabilité de la solution titrante préparée, étalonnée et conservée suivant les règles indiquées précédemment (p. 21), elle peut être considérée comme satisfaisante. C'est ainsi qu'une solution, utilisée 3 1/2 mois après sa préparation, a subi au 113^e jour un affaiblissement de son titre de 1,75 p. cent.

C. — Résultats quantitatifs obtenus.

Les dosages du Fer, selon la technique décrite, dans quelques vins naturels et les jus de raisin ont fourni les résultats consignés dans le tableau XXIV.

TABLEAU XXIV
Prise d'essai — 20 cc.

Nature du liquide	Fer. trouvé en mg			
	Dans chaque essai	En moyenne	Ecart par rap- port à la mo- yenne p. cent	Teneur moy. par litre
<i>Jus de raisin</i>				
(1) Commercial	0,5522 0,5428	0,5475	0,9	27,37
(2) Commercial	0,5986 0,6137			
<i>Vin rouge</i>				
(1) Cuxac (Aude)	0,3093 0,3222	0,3157	2,1	15,78
(2) Cuxac (Aude)	0,3819 0,3780			
(3) Coupages.....	0,2535 0,2591	0,2563	1,1	12,80
(4) Commercial	0,3077 0,3188			
(5) Cruzy (Hérault)	0,2624 0,2624	0,2624	0	13,10
<i>Vin blanc</i>				
(1) Ginestas (Aude)	0,1452 0,1508	0,1480	1,9	7,40
(2) Marseillan (Hérault)	0,4607 0,4635			

D. — Vérification de la technique.

Quoique la vérification de la technique décrite ait été effectuée sur les solutions des cendres artificielles du vin, des essais supplémentaires ont été faits sur un vin à teneur de Fer connue auxquels on a ajouté la quantité également connue de Fer (0,102 mg de Fer ajouté à une prise d'essai contenant en moyenne 0,2585 mg de Fer).

TABLEAU XXV

	Fer en mg ajouté à la prise d'essai de 20 cc	Fer trouvé en mg	
		Dans chaque essai	En moyenne
Vin rouge	0,102	0,3557 0,3602 0,3657	0,3605
—	Néant	0,2624 0,2624 0,2518 0,2574	
Différence			0,1020

Le dosage iodométrique direct de la quantité de Fer ajoutée (0,102 mg de Fer) a donné les résultats suivants :

Dans chaque essai	Moyenne	Erreur relative moyenne p. c.
0,1005 0,0966	0,0985	— 3,5

La concordance constatée est satisfaisante.

E. — Appréciation de la valeur de la technique par comparaison à des procédés antérieurs.

Il importait de vérifier que la technique décrite permet de séparer le Fer dans les vins aussi bien que celle à l'hydrosulfite, indiquée par Fontès et Thivolle. Quant au dosage proprement dit, il a été dans tous les cas effectué iodométriquement suivant le mode opératoire précisé plus haut.

En comparant les résultats expérimentaux obtenus, consignés dans le tableau XXVI, on constate que le procédé à l'hydrosulfite a fourni des valeurs plus faibles de 1,4 p. cent à 3,4 p. cent.

TABLEAU XXVI

Prise d'essai — 20 cc.

Vin	Ferreux			Ferrique		
	Dans chaque essai	En moyenne	Par litre	Dans chaque essai	En moyenne	Par litre
Rouge	0,2563 0,2507	0,2535	12,67	0,2624 0,2624	0,2624	13,12
Blanc	0,4551 0,4568	0,4559	22,79	0,4607 0,4635	0,4621	23,1

Malgré sa rapidité, ce dernier exige une quantité de réactif précipitant assez importante (3,5 cc dans le cas précis de ces essais), elle comporte également l'inconvénient d'utiliser un réducteur d'une pureté très relative et irrégulière, de précipiter le Fer sous forme de ferronitrosobétanaphthol, composé formant facilement des solutions colloïdales ; par contre, son grand avantage réside en ce que de grandes quantités d'acide phosphorique ne perturbent nullement la séparation du Fer.

Les essais à blanc ont été effectués dans deux cas ; leurs valeurs moyennes exprimées en cc de solution N/100 de thiosulfate est de 0,04 pour le mode opératoire et de 0,077 pour le procédé à l'hydrosulfite. Ces dernières valeurs sont assez irrégulières en raison de l'impureté du réducteur, sans doute. Transformées en mg de Fer, ces données correspondent respectivement à 0,0223 et 0,043 pour une prise d'essai.

F. — Critique de la technique.

Ses avantages. — Domaine de ses applications.

On conçoit aisément que la séparation et le dosage du Fer dans un milieu aussi complexe que le vin et le jus de raisin soient à la fois très difficile et très laborieux.

Le mode opératoire proposé a fait appel pour sa séparation, à l'instar des techniques antérieures, à l'insolubilité du ferrinitrosobétanaphthol sans pouvoir, toutefois, comme c'était à prévoir, diminuer complètement l'influence perturbatrice d'acide phosphorique pour les teneurs dépassant 20 mg dans une prise d'essai.

En présence des quantités plus grandes de cet acide, il est indispensable de recourir à l'introduction d'un réactif supplémentaire tel que l'hydrosulfite de Sodium ou de plusieurs réactifs. L'étude d'une telle séparation pourrait faire l'objet d'un travail spécial.

Appliquée aux vins et aux jus de raisin, la technique proposée permet de doser le Fer assez exactement, fournissant, il est vrai, quelquefois des résultats inférieurs par rapport aux teneurs naturellement présentées. Cette circonstance s'explique, d'une part, par les pertes inévitables, dues aux manipulations et aux imperfections des réactions mises en jeu, et, d'autre part, à l'élimination au moyen d'essais à blanc des traces de Fer présentes dans tous les réactifs employés, même s'ils sont chimiquement purs, et des éléments tels que le Cuivre et le Cobalt comptés dans les techniques antérieures comme Fer par suite de l'impossibilité de les séparer convenablement.

En effet, un des principaux avantages du procédé consiste en ce qu'il indique les moyens convenables d'éliminer sans difficulté le Cobalt et surtout le Cuivre, ce dernier intervenant non seulement dans le dosage iodométrique, mais également dans d'autres de nature différente (colorimétrie, molybdomanganimétrie, par exemple). Or, ces teneurs ne sont jamais négligeables.

Un autre avantage à retenir est dû à l'emploi des creusets à plaque filtrante en verre ou en quartz fritté, ce qui élimine l'erreur impu-

table à la présence, quelquefois, irrégulière du Fer dans les filtres de papier.

L'appareillage, les produits utilisés, les manipulations sont aussi simples que possible en regard de la détermination laborieuse de l'élément en question.

L'étude du rendement d'autres méthodes du dosage du Fer permet de constater que, par exemple, celles, utilisant l'iodométrie, accusent des écarts parfois très sensibles; en général, ils sont comparables aux erreurs introduites par le mode opératoire proposé. C'est ainsi que la méthode de Wallgren peut fournir les résultats à 2,5 p. cent — 10 p. cent près surtout pour les faibles teneurs du fer telles que 0,1 mg.

En outre, appliquée telle quelle, comme d'ailleurs le procédé molybdomanganométrique de Fontès et Thivolle, aux vins et aux jus de raisin, cette méthode accuserait l'erreur par excès proportionnelle à la teneur de Cuivre dosé comme Fer, d'où l'apparence des résultats cadrant bien avec les quantités réellement présentes.

Le mode opératoire que j'ai élaboré, permet de doser en moyenne 95-97 p. cent de Fer.

Il est indispensable de noter que la sensibilité du réactif précipitant n'est pas suffisante, si on l'applique aux produits très pauvres en éléments à doser, contenant 4 mg et moins par litre. Il est évident qu'on peut parer à cette carence, soit par l'augmentation des prises d'essai, soit, ce qui est tout à fait possible, recourir à un réactif de précipitation beaucoup plus sensible.

Cette dernière éventualité permettrait d'appliquer le procédé aux jus d'agrumes qui contiennent très peu de Fer. C'est le cas des jus d'orange, de pamplemousse et de mandarine renfermant 1-3 mg de Fer par litre (100).

Par contre, le procédé convient également au dosage du Fer dans les jus de fruits tels que les jus de pomme, de framboise, de groseille, de fraise et de cerise. Ce dernier contenant jusqu'à 123 mg de Fer par litre, mis à part, les teneurs de cet élément dans les autres jus varient entre 17 et 46 mg par litre (101).

Quant à la teneur d'acide phosphorique, élément gênant le dosage, contenu dans le jus, elle ne dépasse pas habituellement 600 mg par litre. Or, la technique décrite a été éprouvée pour une quantité de un gramme. Dans ces conditions la sensibilité du nitrosobétanaphthol se trouverait accrue.

D'autres applications pourraient être aisément envisagées, après une étude appropriée, ainsi que les améliorations du mode opératoire décrit.

CONCLUSION

Le microdosage iodométrique du Fer, en tant que méthode analytique, a été l'objet d'un nombre assez restreint de travaux. De ce fait, ses applications à l'analyse des substances minérales ou d'origine biologique sont peu nombreuses. Cette absence de résultats peut s'expliquer par les difficultés rencontrées dans les recherches, consacrées à ce sujet, ainsi que par l'orientation qui a été donnée aux études entreprises.

Les problèmes analytiques que soulève le microdosage iodométrique du Fer dans les substances complexes et, en particulier, dans les vins et les jus de raisin présentent en eux-même un intérêt évident, indépendamment de l'intérêt pratique du dosage.

Pour résoudre ces problèmes, il était, d'abord, indispensable d'entreprendre une étude détaillée à l'échelle microchimique de la réaction de réduction de chlorure ferrique par l'iodure de Potassium qui est à la base de la méthode de Mohr-Braun.

Il faut de suite préciser que la macrométhode, amplement étudiée, doit beaucoup aux travaux de Kolthoff, de Swift et d'autres chercheurs.

Le mode opératoire du microdosage une fois établi pour les solutions ferriques simples, on pouvait songer à une recherche spéciale concernant son application aux vins et aux jus de raisin.

L'isolement du Fer pose également différents problèmes analytiques. Ils ont été résolus grâce à l'emploi des réactifs tels que l'alfanitrosobétanaphthol, l'hydroxyde d'Ammonium et les sels ammoniacaux.

En raison de ces particularités, le présent travail est divisé en deux parties distinctes.

La *première* partie est consacrée, d'une part, à une révision des travaux antérieurs concernant les différentes applications de la méthode de Mohr-Braun et, d'autre part, à une mise au point, par une étude détaillée de la nouvelle technique de microdosage.

Cette technique s'adresse à une gamme étendue de teneurs en Fer. L'iode, libéré par l'action de chlorure ferrique sur l'iodure de Potassium en solution chlorhydrique (4 gr d'acide par litre) dans des conditions exactement précisées, est titré à l'aide des solutions de thiosulfate de Sodium N/75 ou N/150, suivant les cas, en présence d'empois d'amidon. Ces solutions sont étalonnées par rapport à une liqueur titrée d'iodate de Potassium. Le mode opératoire a été confirmé par de nombreux essais. Il ressort des chiffres produits que le microdosage du Fer proposé est suffisamment exact. En effet, il permet de doser le Fer à partir de 0,04 mg, chiffre considéré comme la limite inférieure d'appréciation quantitative de la méthode, avec l'erreur relative moyenne de 3 p. cent à 5 p. cent.

Les teneurs expérimentées, comprises entre 0,04 mg et 1 mg de Fer, étant contenues dans les prises d'essai de 20 cc, le dosage s'applique aux liquides renfermant de 2 mg à 50 mg de l'élément par litre.

Les opérations de précipitation, de filtration, de dissolution ainsi que le dosage lui-même sont effectués dans le même récipient avec l'utilisation de filtres à plaque en verre fritté. Cette manière d'opérer permet d'éviter une perte ou toute addition occasionnelle de Fer.

La grande simplicité, la rapidité suffisante, ainsi que l'emploi restreint des réactifs et du matériel courant, confère à la technique proposée des avantages considérables sur d'autres méthodes.

La *deuxième* partie a trait à l'application de la méthode iodométrique du microdosage du Fer aux vins et aux jus de raisin. Le microdosage du Fer dans le vin présente de l'intérêt, le Fer pouvant provoquer la casse du vin.

L'isolement préalable de cet élément étant de rigueur, les recherches ont été effectuées pour étudier en détail les conditions de sa séparation par l'alfanitrosobétanaphтол en présence de différents ions et surtout des ions d'acide phosphorique, de Cuivre et de Cobalt. Ces deux cations sont précipités par le réactif mentionné en même temps que le Fer.

Ces recherches m'ont amené aux conclusions suivantes :

1^o La séparation du Fer doit être exécutée en deux étapes :

A l'aide du nitrosobétanaphтол, le Fer, accompagné, toutefois, de Cuivre et de Cobalt, est séparé par précipitation des autres ions présents dans les cendres des vins et des jus de raisin. L'influence perturbatrice d'acide phosphorique devient sensible à partir de 20 mg dans une prise d'essai de 20 cc, et, par conséquent, la concentration-limite d'acide phosphorique est d'un gramme par litre des liquides étudiés.

La deuxième étape comprend la précipitation du Fer sous forme d'hydroxyde ferrique à l'aide de l'hydroxyde d'Ammonium et des sels ammoniacaux tels que le sulfate ou le chlorure employés en proportions convenables.

Cette opération assure en même temps l'élimination du Cuivre et du Cobalt, engagés dans les complexes aminés solubles ; elle permet de procéder par la suite au dosage iodométrique du Fer.

2^o L'avantage principal de la technique consiste en la possibilité d'éliminer sans difficulté le Cuivre et le Cobalt par des moyens très simples pour les teneurs comprises entre 0,1 mg et 2 mg pour le premier et 0,1 et 0,5 mg pour le deuxième. Ces chiffres se rapportent aux prises d'essai de 20 cc, ce qui donne par litre les concentrations suivantes : pour le Cuivre 5-100 mg et 5-25 mg pour le Cobalt.

3^o L'emploi des creusets à plaque filtrante en quartz fritté ou, le cas échéant, en verre fritté permet :

1) d'éliminer l'erreur imputable à la présence quelquefois irrégulière du Fer dans les filtres de papier ;

2) de faciliter l'obtention, par calcination ménagée, de l'oxyde ferrique soluble dans les acides à partir du complexe organique, déposé par filtration sur ces plaques.

L'appareillage, les produits employés sont faciles à se procurer ; les manipulations ne présentent aucune difficulté particulière.

4^o La technique du dosage du Fer donne des résultats satisfaisants, comme l'ont montré un certain nombre d'expériences faites, soit sur les cendres artificielles du vin de composition connue, soit sur des vins naturels et sur les jus de raisin. Le procédé permet de doser le Fer avec une précision moyenne de 3 p. cent à 5 p. cent en employant pour les titrages iodométriques la solution N/150 de thiosulfate de Sodium. Il est préférable que les teneurs de Fer à doser dans une prise d'essai soient comprises entre 0,1 mg et 1 mg. Cela n'interdit pas, toutefois, le dosage des quantités inférieures à 0,1 mg avec une limite inférieure de 0,05 mg.

5^o La technique proposée peut être appliquée à la plupart des jus de fruits ainsi qu'à d'autres substances pharmaceutiques biologiques ou purement minérales tels que les alliages légers.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) F. EMICH. — *Mikrochemisches Praktikum*, 1931, Bergmann Verlag, München; *Lehrbuch der Mikrochemie*, 1926, Bergmann Verlag, München.
- (2) A. BENEDETTI-PICHLER. — *Mikrochemie*, 1926, 4, 33-36; 116-117, *Fortschritte der Mikrochemie*, 1928, Verlag Deuticke, Wien, 220-223, 325-327.
- (3) K. HELLER. — *Mikrochemie*, 1933, 12, 327.
- (4) Z. STARY. — *Mikrochemie*, 1933, 12, 355.
- (5) J. KUGELMASS. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1922, 4, 577.
- (6) MARGUERITE. — *Ann. Chim. Phys.*, 1846, 18, 244.
- (7) M. MURRAY. — *Bioch. Journ.*, 1924, 18, 852.
- (8) M^{me} M. MOUSSERON. — Le microdosage du fer et du zinc. Thèse de Pharmacie 1932, Montpellier.
- (9) H. ASTRUC et A. CASTEL. — *Ann. Ch. An.*, 1935, 17, 173.
- (10) G. FONTÈS et L. THIVOLLE. — *Bull. Soc. Chim.*, France, 1923, 33, 835; 1924, 35, 611; *Bull. Soc. Ch. Biol.*, 1923, 5, 325 et 782.
- (11) K. KNECHT et E. HIBBERT. — *New Reduction methods in volumetric analysis*, 1925, London.
- (12) V. HENRIQUÈS et M^{me} A. ROCHE. — *Bull. Soc. chim. Biol.*, 1927, 9, 527, Cf. F. JAHN. *Z. phys. Chem.*, 1911, 75, 315.
- (13) KOLTHOFF et FURMAN. — *Volumetric analysis*, 1929, 2, 422, New-York John Wiley et sons.
- (14) Cité d'après l'ouvrage de R. FREZENIUS. *Traité d'analyse chim. quant.*, 1891, 245, Paris, F. SAVY.
- (15) Ch. MOHR. — *Liebig's Ann.*, 1858, 105, 53.
- (16) F. MOHR. — *Ann. Chem. Pharm.*, 1860, 113, 257.
- (17) C. BRAUN. — *J. Prakt. Chem.* 1860 81, 423.
- (18) F. MOHR. — *Z. anal. chem.*, 1863, 2, 243.
- (19) C. BRAUN — *Z. anal. chem.*, 1864, 3, 452.
- (20) SEUBERT et ROHRER. — D'après le traité de D. MENDELEEFF. *Bases de la chimie*, éd. russe, 1903, 704; *Z. anorg. chem.*, 1894, 5, 311.
- (21) A. HOLLARD. — C.R. du IV^e Congrès de chimie appliquée, 3, 215. — R. NAMIAS et L. CARCANO, *Monit. scient.*, 1904, 254. — JOSEF, J., *Soc. Chem. Ind.*, 1910, 29, 187. — K. BÖTTGER et W. BÖTTGER, *Z. anal. chem.* 1927, 214. — GREY, *J. chem. soc.* 1929, 35, 39.
- (22) P. PASCAL. — *Traité de chimie Min.*, 1933, 1, 710, Paris, Masson.
- (23) I. KOLTHOFF. — *Pharm. Weekblad*, 1921, 58, 1510.
- (24) E. SWIFT. — *J. Amer. chem. Soc.*, 1929, 31, n° 9, 2682.
- (25) R. FREZENIUS. — *Traité d'an. chim. quant.*, 1891, 245, Paris, F. Savy.
- (26) TREADWELL. — *Manuel de ch. An.*, 1925, 2, 628, Paris, Dunod.
- (27) CARTER et CLEWS. — *J. chem. Soc.* 1924, 125, 1870. — POPOFF et KUNZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1929, 51, 382.
- (28) F. HAHN et H. CLOS. — *Z. anal. chem.*, 1929, 79, n° 1, 26.
- (29) A. FILOSSOFOV et S. MELNIK. — *J. Prikl. Khim.*, 1932, 5, n° 2, 219.
- (30) G. CHARLOT et D. BEZIER. — *Méthodes mod., d'anal. quant. min.*, 1945, 315, Paris, Masson.
- (31) A. NEUMANN. — *Z. physiol. chem.*, 1902, 37, 115.
- (32) W. LINTZEL. — *Z. Biol.*, 1925, 83, 289.
- (33) W. DONATH. — *Mededeel v. d. dienst. d. Volksgezondh, in Nederlandsch. Indie*, 1926, 184 et 261. — MENGERT-PRESSER, *ibid.*, 1926, 240.
- (34) A. WALLGREN. — *Upsala Läk. För. Förh.*, N.F. 1931, 36, 329.
- (35) M. et M^{me} J. RENAUDIN. — *J. Pharm. et Chim.*, 1934, 20, 516.
- (36) S. HANES. — *Biochem. J.*, 1929, 23, 99; HAGEHDORN et B. NORMAN JENSEN, *Bioch. Z.*, 1923, 135, 46.
- (37) J. KOLB. — *Ind. Eng. Chem.*, An. Ed., 1944, 16, 38.
- (38) C. FREZENIUS. — *Traité d'an. chim. qual.*, 1922, 122, Paris, Masson.
- (39) A. FRIEDRICH. — *Pratique de la microan. org. quant.* 1939, 113, Paris, Dunod.
- (40) F. PREGL. — *Microan. org. quant.*, 1923, 86, Paris.
- (41) L. BERTIAUX. — *Ann. Chim. An.*, 1945, juin 109.

- (42) F. TREADWELL. — *Manuel de ch. An.* 1925, **2**, 566, Paris, Dunod. — G. CHARLOT et D. BEZIER, *Méth. mod. d'analyses quant. min.*, 1945, 312, Paris, Masson.
- (43) J. CURTMANN et A. ST-JOHN. — *J. Amer. chem. Soc.*, 1912, 1631.
- (44) P. PASCAL. — *Traité de chim. Min.*, 1933, **9**, 792, Paris, Masson.
- (45) — *ibid.*, **1**, 667.
- (46) HARRISSON. — *Kolloides*, 1911, **9**, 5.
BERGER et FIELD. — *J. Chem. Soc.*, 1912, **101**, 1936.
- (47) I.M. KORENMAN. — *Mikrochemie*, 1934, **15**, n° 1, 25-31.
- (48) G. CHARLOT et D. BEZIER. — *Op. cit.*, 74.
- (49) G. CHARLOT. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1941, **8**, 222. — M. BOURSTYN, *Ibid.*, 1941, **8**, 533.
- (50) F. TREADWELL. — *Manuel de chim. anal.*, 1925, **2**, 601, Paris, Dunod.
- (51) P. FLEURY. — *Fiches tech. de chimie biol.*, Paris, Vega.
- (52) J. GAUTHIER. — *Ann. Pharm. Fr.*, 1948, **6**, n° 3, 171. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1948, juillet-août, 836.
- (53) S. PEAT, E. BOURNE, R. THROWER. — *Nature* (Gr. Bret), 1947, **159**, n° 4050, 810.
- (54) A. JOLLES. — *Z. anal. Chem.*, 1897, **36**, 149.
- (55) G. VON KNORRE. — *Ber.* **20**, 283 et *Z. anal. Chem.*, **28**, 234, cité d'après A. JOLLES. *Z. anal. Chem.* 1897, **36**, 149.
- (56) B. MOREAU, A. MOREL, Cl. GAUTHIER. — *Compt. rend. Soc. Biol.*, 1907, **61**, 19 janv.
- (57) A. NEUMANN. — *Z. physiol. Chem.*, 1902, **37**, 115.
- (58) Fr. JAHN. — *Z. physiol. Chem.*, 1911, **75**, 315.
- (59) W.F. DONATH. — *Mededeel, d. dienst d. Volksgezondh. in Nederlandsch*, Ind. 1926, 184, 261.
- (60) J.N. KUGELMASS. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1922, **4**, 577.
- (61) W. LINTZEL. — *Z. biol.* 1925, **83**, 289.
- (62) G. FONTÈS et L. THIVOLLE. — *Bull. Soc. Chim. Biol.* 1923, **5**, 782.
- (63) M. ILINSKI et G. VON KNORRE. — *Ber.* 1885, **18**, 699 et 2728.
- (64) G. FONTÈS et L. THIVOLLE. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1924, **35**, 641.
- (65) C.A. ELVEHJEM AND F.B. HART. — *Journ. of. Biol. Chem.*, 1926, **67**, 43.
- (66) M. TOPORESCU. — *C.R. Acad. Sci. Fr.*, 1920, **170**, 1251.
- (67) G. SVEDENIUS. — *Acta Paediatr.* 1929, **9**, 1.
- (68) A. WALLGREN. — *Upsala Läk. för. N.F.* 1931, **36**, 329.
- (69) G. BERTRAND et M. JAVILLIER. — *Bull. Soc. Ch. Fr.* 1907, 4° **1**, 63.
- (70) R. PAULAIS. — *Ann. Pharm. Fr.* 1946, **4**, 101.
- (71) T. CALLAN AND J. ANDERSON. — *Analyst* 1929, **54**, 650.
- (72) C.A. ELVEHJEM AND LINDOW. — *J. Biol. Chem.* 1929, **81**, 435.
- (73) L.A. HADDOCK AND NORMAN EVERS. — *Analyst* 1932, **57**, 495.
- (74) M. TOPORESCU. — *C.R. Acad. Sci. Fr.* 1920, **171**, 303.
- (75) J.H. HAMENCE. — *Trans. Faraday Soc.* 1934, **30**, 299.
- (76) M. GELOSO et M^{lle} L. LEVY. — *G.R. Acad. Sci. Fr.*, 1929, **189**, 175.
- (77) Mlle L. LEVY. — *C.R. Acad. Sci. Fr.*, 1929, **189**, 426.
- (78) JOUNG AND HALL. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 1946, n° 4, avril, 262.
- (79) HOPKIN et WILLIAMS, Ltd. — *Réactifs Org. en analyse min.*, 1947, Ed. Dunod, Paris.
— G. VON KNORRE. *Z. Angew. Chem.*, 1893, 264 ; 1904, **17**, 641.
- (80) M. ARNOUX. — *Contributions à l'Etude des applications Analyt. de la 8-oxyquinoléine*, 1939, Lons-le-Saunier.
- (81) R. PAULAIS. — *C.R. Ac. Sc. Fr.*, 1938, **206**, 783
- (82) O. BAUDISCH et S. HOLMES. — *Z. anal. Chem.*, 1940, **119**, 241.
- (83) I. BELLUCI. — *Gazz. chim. Ital.* 1920, **49-II**, 294.
- (84) M. ILINSKI et G. VON KNORRE. — *Ber.*, 1885, **18**, 2728.
- (85) G. VON KNORRE. — *Z. angew. Chem.*, 1904, **17**, 641.
- (86). — *Z. angew. Chem.*, 1893, 264.
- (87) C. MEINECKE. — *Z. chem.* 1888, 5.
- (88) H. TALBOT. — *Amer. Chem. Journ.* **19**, 52, d'après *Bull. Soc. Chim.*, 1897, 3° **19**, 531.
- (89) G. VON KNORRE. — *Chem. Ind.*, 1887, 141, d'après *Moniteur Scient.*, 1887, 1062.
- (90) H.T.S. BRITTON. — *J. Chem. Soc.*, 1925, **127**, 2148.
- (91) Mlle D. BEZIER. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1943, **40**, 325. — G. CHARLOT. — *Théorie et méthode nouv. d'analyse qualit.*, 1946, 152, Paris, Masson et G. CHARLOT et D. BEZIER. *Méthodes mod. d'anal. quant. min.*, 1945, 310, Paris, Masson.

- (92) A. HARPER, Y. HORACE, D. HARLEY. — *Assoc. South. Agr. Workers. Proc.*, 34 th. 35 th. and 36 th *Ann. Convention*, 1933-1935, p. 236.
- (93) A. ACHARD. — *Dosage Toxicologique du plomb par la dithizone*. Thèse du Doctorat de Pharmacie, 1948, 44, Montpellier.
- (94) M. ILINSKI et G. VON KNORRE. — *Ber.* 1885, **18**, 2728.
- (95) K. TANI, H. HOSIMIYA AND T. IKEDA. — *J. Chem. Soc. Japan*, 1940, **61**, 269, d'après *Chem. Abstr.*, 1940, **34**, 4687.
- (96) G. BERTRAND et P. THOMAS. — *Guide pour les manip. de Chim. biol.*, 1919, 4, Paris, Dunod.
- (97) R. PETERS. — *J. Physiol.*, 1912, **44**, 131. — M. MURRAY, *Bioch. Journ.*, 1924, **18**, 852.
- (98) W. POHLE, Y. COOK, V. MEHLENBACHER, *Food Res. (U.S.A.)*. — 1947, **12**, 229-238.
- (99) O. WARBURG. — *Biochem Z.*, 1927, **187**, 255.
- (100) J. LAVOLLAY et A. PATRON. — *Ann. Nutr. et Alim.*, 1947, **1**, n° 3, 315.
- (101) H. GACHOT. — *Les jus de fruits*; 1948, 10, Strasbourg/Zurich, P. HEITZ. — M. FLANZY. — *Compt. Rend. VI. Congrès Int. Tech. et Chim. des Ind. Agricoles*, Budapest, 1939, 480.

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté :

LE POTENTIEL D'OXYDORÉDUCTION DES VINS
ET SES RELATIONS AVEC LE PHÉNOMÈNE DE CASSES

IMPRIMERIE CHAIX (SUCC. B) — Dépôt légal n° 599, 3^e trim. 1949. — 4134-49.
